



Desarrollo de Nuevos Procesos de Fabricación de Nanoestructuras para Aplicaciones Ópticas Avanzadas basados en Litografía por Interferencia Láser

Memoria presentada para la obtención del título de doctor por la
Universidad Pública de Navarra.

Pamplona, Julio 2015

Autor:

Iñaki Cornago Santos

Directores:

Dr. Javier Bravo Larrea

Dr. Rafael Rodríguez Trías

CERTIFICACIÓN DE AUTORÍA

El Dr. Javier Bravo Larrea, como co-director de la presente tesis, y el Dr. Rafael Rodríguez Trías, como co-director y tutor de la misma, certifican que el trabajo recogido en esta memoria ha sido realizado por el aspirante a doctor Iñaki Cornago Santos bajo su supervisión. Asimismo, certifican también que el trabajo es original siendo merecedor de formar parte de una tesis doctoral en el programa de doctorado de Ciencias y Tecnologías Industriales de la Universidad Pública de Navarra.

Pamplona, 2015

Fdo.: Dr. Javier Bravo Larrea

Fdo.: Dr. Rafael Rodríguez Trías

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en gran parte por el Departamento de Innovación, Empresa y Empleo del Gobierno de Navarra a través de las siguientes becas y proyectos:

- Beca para la formación de tecnólogos número 264/01/08.
- Proyecto de investigación, desarrollo e innovación IIQ11902.RA1.
- Proyecto de investigación, desarrollo e innovación IIM13156.RI1.
- Proyecto de investigación, desarrollo e innovación IIQ14076.RI1.
- Proyecto de investigación, desarrollo e innovación IIQ14598.RI1.

También cabe destacar la ayuda del Departamento de Educación del Gobierno de Navarra a través de la Beca Jerónimo de Ayanz 485/2010.

Los procesos de integración en células solares se han llevado a cabo por el Departamento de Energía Solar Fotovoltaica del Centro Nacional de Energías Renovables (CENER).

Por último, señalar también la parte del trabajo financiada por la Unión Europea por medio del proyecto con referencia GA-614057 del séptimo programa marco.

AGRADECIMIENTOS

Empezando por lo institucional, me gustaría dar las gracias a FideNa, MIT, UPNa y Cemitec, centros que han hecho posible esta tesis. Por otro lado, me gustaría dar las gracias también a todas las personas que han participado de alguna manera en esta tesis, y que me han ayudado y apoyado en algún momento de estos últimos años. A continuación nombro a algunas de ellas.

En primer lugar a mis directores Javier Bravo y Rafael Rodríguez por su gran ayuda y supervisión a lo largo de todo el doctorado. En esta misma línea, querría agradecer a Tim Savas toda su enseñanza en el campo de la nanofabricación, ha sido como tener un tercer director.

A mis compañeros de FideNa y Cemitec, los que siguen y los que no, por todo su apoyo y ayuda en el laboratorio y fuera de él. Especial mención en este caso merecen Ernesto, por todas las oportunidades que me ha brindado, y Sagi, que es con la que más “mano a mano” he trabajado.

A todos los que hicieron posible mi estancia en MIT. En concreto a los miembros del grupo *3D Optical Systems*, encabezado por el profesor George Barbastathis, y del NSL. También a todos los amigos que conocí allí y que hicieron de mi estancia en Boston/Cambridge una experiencia tan especial. Aquí vuelve a tener un importantísimo hueco Tim, por los trámites para conseguir la estancia, por toda la ayuda en el laboratorio y sobretodo, por toda la ayuda fuera de él, pasando de ser el que me enseñaba a fabricar nanoestructuras a un gran amigo.

A todos mis amigos de Fontellas, de Pamplona, de la universidad, etc. La aportación de la mayoría a esta tesis es mínima, pero su amistad y compañía en determinados momentos han sido muy importantes para poder estar trabajando en la tesis en otros.

A mi familia, en especial a mi padre que es el que más se ha interesado, pero también a mi madre, hermana, cuñado, sobrinos, abuelos, tíos, primos, etc., que igual que los amigos, han sido muy importantes en este camino. Y finalmente a Paula, que en realidad podría encajar en casi cualquier grupo de los que ya he hablado. Por todo eso y por todo lo demás, ¡gracias!

RESUMEN

En esta tesis doctoral se presentan varios procesos de fabricación de nanoestructuras periódicas mediante litografía por interferencia láser, desarrollados para diferentes aplicaciones. En la primera parte se muestra el estudio y la optimización de los procesos de preparación de muestra, formación de patrón y transferencia. Las principales aplicaciones para las que se han desarrollado estos procesos se recogen en la segunda parte, y pueden englobarse en dos grandes grupos: superficies nanoestructuradas anti-reflectantes y nanoestructuras utilizadas como biosensores.

Para superficies anti-reflectantes, se presentan varios procesos de fabricación de nanoconos de sílice y de silicio. Entre otros resultados se ha fabricado una oblea de sílice con nanoconos de relación de aspecto 3 en ambas caras que presenta una transmitancia superior al 99% entre 400 nm y 500 nm de longitud de onda en incidencia normal. Por otro lado, con el objetivo de minimizar la reflexión en células solares para mejorar su eficiencia, se presenta también un novedoso proceso de fabricación de nanoestructuras sobre los sustratos no pulidos utilizados comúnmente en la industria fotovoltaica, que tienen una rugosidad RMS de 750 nm. Se ha nanoestructurado uno de estos sustratos con pilares de 300 nm de diámetro, 220 nm de altura y 375 nm de periodo, en un área de 8 cm x 8 cm con un total nanoestructurado del 75%. Además, se ha integrado en una célula solar mostrando una reflectancia inferior al 10% en incidencia normal en el rango de 500 nm a 1.000 nm de longitud de onda, y una eficiencia del 15,56%.

En cuanto a la fabricación de superficies nanoestructuradas para biosensores, se han fabricado nanoestructuras para dos tipos: biosensores basados en el fenómeno de la resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR), y biosensores basados en nanopilares resonantes (RNP). En el primer caso, se presentan procesos de fabricación de varios tipos de nanoestructuras periódicas de oro sobre vidrio: patrones de líneas, pilares y agujeros. Algunas de las nanoestructuras fabricadas se han utilizado como transductor de un biosensor LSPR, obteniendo unos límites de detección de proteínas en concentraciones en torno a $6 \cdot 10^{-9}$ moles/litro. Por último, se presenta el desarrollo de un proceso de fabricación de RNP compuestos por una multi-capa de SiO_2 y Si_3N_4 . Se han fabricado varios chips con RNP de diferentes dimensiones, y se han utilizado como transductores de sensores de cambios de índice de refracción como prueba de concepto, mostrando una sensibilidad alta en comparación con los valores de sensibilidad publicados recientemente.

ABSTRACT

This thesis presents the development of several fabrication processes of periodic nanostructures using laser interference lithography. The first part shows the study and optimization of the processes of sample preparation, pattern formation and transference. The main applications of these nanostructures in this thesis can be found in the second part, and can be classified in two groups: anti-reflective nanostructured surfaces and nanostructures used as biosensors.

For anti-reflective surfaces, several fabrication processes of silica and silicon nanocones are presented. Among other results, it has been fabricated a silica wafer nanostructured on both sides with aspect ratio 3 nanocones that shows a transmission at normal incidence higher than 99% between 400 nm and 500 nm of wavelength. On the other hand, with the aim of increasing the efficiency of solar cells by reducing their reflectance, a novel process has been developed to fabricate nanostructures on unpolished substrates typically used at the photovoltaic industry, with an RMS roughness of 750 nm. One of these substrates has been nanostructured in 8 cm x 8 cm, with pillars with 300 nm of diameter, 220 nm of height and 375 nm of pitch, being 75% the total nanostructured area. Besides, it has been integrated in a solar cell showing a reflectance at normal incidence lower than 10% between 500 nm and 1000 nm of wavelength, and an efficiency of 15.56%.

Regarding the fabrication of nanostructures for biosensors, two kinds are presented: biosensors based on the localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon, and biosensors based on resonant nanopillars (RNP). For LSPR biosensors it has been necessary to develop fabrication processes of gold nanostructures on glass with shapes of lines, posts and holes. Some of these nanostructures have been used as transducers of an LSPR biosensor, reaching limits of detection of proteins concentration in the order of $6 \cdot 10^{-9}$ mole/liter. Finally, fabrication processes of RNP composed by a multilayer of SiO_2 and Si_3N_4 are also presented. Several chips with RNP of different dimensions have been fabricated and used as transducers of refractive index sensors in preliminary tests, showing a high sensitivity in comparison with recently published values for this kind of sensors.

ÍNDICE

RECONOCIMIENTOS	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS.....	3
1.1.1. Miniaturización	3
1.1.2. Nanoestructuras.....	4
1.1.3. Técnicas de micro y nanofabricación	5
1.2. APLICACIONES DE NANOESTRUCTURAS EN ESTE TRABAJO.....	9
1.2.1. Superficies anti-reflectantes	9
1.2.2. Biosensores ópticos.....	10
1.3. CONTEXTO DE LA TESIS	12
1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS	13
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. MATERIALES Y EQUIPAMIENTO	21
3.1. SUSTRATOS.....	23
3.2. FOTO-RESINAS Y REVELADORES.....	24
3.3. PELÍCULAS ANTI-REFLECTANTES	26
3.4. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	26
3.4.1. <i>Spin coater</i>	27
3.4.2. Evaporador por haz de electrones	28
3.4.3. Deposición química de vapor	29
3.5. LITOGRAFÍA POR INTERFERENCIA LÁSER – LIL	30
3.6. TRANSFERENCIA DE PATRÓN	34
3.6.1. Grabado por iones reactivos – RIE	34
3.6.2. <i>Lift-off</i>	36
3.6.3. Ataques húmedos	37

3.7.	CARACTERIZACIÓN	38
3.7.1.	Microscopio electrónico de barrido – SEM	38
3.7.2.	Microscopio de fuerza atómica	40
3.7.3.	Elipsómetro	41
3.7.4.	Perfilómetro	41
3.7.5.	Espectrofotómetro	42
4.	ASPECTOS GENERALES DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS	45
4.1.	INTRODUCCIÓN	47
4.2.	PREPARACIÓN DEL <i>STACK</i>	47
4.3.	FORMACIÓN DE PATRÓN MEDIANTE LIL.....	50
4.3.1.	Influencia de la dosis de exposición	50
4.3.2.	Homogeneidad del patrón	51
4.3.3.	Área de exposición máxima.....	54
4.3.4.	Influencia del horneado post-exposición – PEB	56
4.3.5.	Influencia del revelado	58
4.4.	TRANSFERENCIA DE PATRÓN	60
4.4.1.	Velocidad de grabado en procesos RIE	60
4.4.2.	Modificación de dimensiones del patrón mediante RIE	62
4.4.3.	<i>Lift-off</i>	63
5.	SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS ANTI-REFLECTANTES	67
5.1.	INTRODUCCIÓN	69
5.2.	PROCESOS DE FABRICACIÓN DE NANOCONOS	69
5.2.1.	Punto de partida.....	69
5.2.2.	Nanoconos de sílice de relación de aspecto 7.....	70
5.2.3.	Nanoconos de sílice de relación de aspecto 3.....	79
5.2.4.	Nanoconos de silicio	84
5.3.	NANOESTRUCTURAS SOBRE SUSTRATOS NO PULIDOS.....	97
5.3.1.	Introducción	97
5.3.2.	Proceso de fabricación en sustratos pulidos	97
5.3.3.	Sustratos no pulidos: proceso con doble <i>lift-off</i>	109
5.3.4.	Sustratos no pulidos: proceso con ataque húmedo y <i>lift-off</i>	114
6.	NANOESTRUCTURAS UTILIZADAS COMO BIOSENSORES	129
6.1.	INTRODUCCIÓN	131

6.2.	BIOSENSOR LSPR	131
6.2.1.	Introducción a los biosensores LSPR.....	131
6.2.2.	Nanoestructuras de oro sobre vidrio	132
6.3.	BIOSENSOR RNP	157
6.3.1.	Proyecto EnviGuard.....	157
6.3.2.	Nanopilares resonantes – RNP.....	158
7.	CONCLUSIONES CONCLUSIONS.....	173
7.1.	SUPERFICIES ANTI-REFLECTANTES ANTI-REFLECTIVE SURFACES	176
7.1.1.	Nanoconos Nanocones.....	176
7.1.2.	Sustratos no pulidos Unpolished substrates	177
7.2.	BIOSENSORES BIOSENSORS	177
7.2.1.	LSPR.....	177
7.2.2.	RNP.....	178
7.3.	TRABAJO FUTURO FUTURE WORK	178
ANEXO. DESARROLLO DE UN NUEVO PROCESO DE FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE HfO ₂		181
REFERENCIAS.....		185
LISTA DE FIGURAS		190
LISTA DE TABLAS		194
LISTA DE ABREVIATURAS.....		195

1. INTRODUCCIÓN

1.1. FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

1.1.1. Miniaturización

Tras varios años desde la construcción del primer transistor en 1947 por *Bell Labs*, se introdujo en 1959 el primer transistor plano, lo que supuso el punto de partida de la tecnología en que se basa la fabricación de circuitos integrados. A partir de entonces, los esfuerzos en investigación y desarrollo de nuevas técnicas de fabricación de estos dispositivos se han centrado en conseguir un número cada vez más elevado de componentes en superficies cada vez más reducidas. Esta tendencia de fabricar los componentes cada vez más pequeños y situados más juntos entre sí, se conoce como miniaturización. En 1965, Gordon E. Moore (cofundador de *Intel* tres años después) escribió un artículo en el que preveía que el número de transistores en un chip se duplicaría aproximadamente cada año [1], siendo uno de los factores influyentes principales la disminución de las dimensiones de los componentes que podían fabricarse [2]. Una década después, observando que su predicción se había cumplido y analizando los factores que habían contribuido a tal cosa, la revisó en una conferencia diciendo que a partir de entonces el número de transistores se duplicaría cada dos años. Esta observación es lo que todavía hoy en día se conoce como la ley de Moore [2] y, como puede verse en la gráfica de la Figura 1.1, se lleva cumpliendo ya unos 50 años.

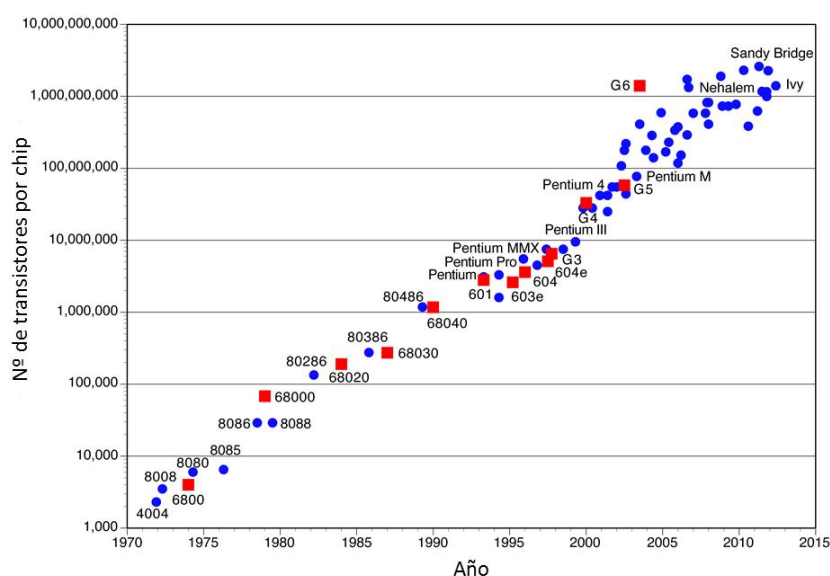


Figura 1.1. Representación del número de transistores por chip fabricados para algunos de los microprocesadores que han salido al mercado a lo largo de los años [3]. Se observa una tendencia lineal (teniendo en cuenta la escala logarítmica del eje y) que cumple la ley de Moore, dobándose aproximadamente el número de transistores cada dos años

Esta miniaturización se ha estado produciendo de la mano de la revolución de la microelectrónica, principalmente en la industria de semiconductores [4]. Así, se han realizado a lo largo de estos años grandes esfuerzos tanto en perfeccionar las técnicas de fabricación existentes como en desarrollar nuevas técnicas, en lo que se ha

denominado inicialmente como microfabricación. Del mismo modo, las técnicas han seguido evolucionando y han alcanzado niveles mayores de precisión, haciendo posible la fabricación de dispositivos con dimensiones submicrométricas, lo que se conoce como nanofabricación [5]. Las técnicas de micro y nanofabricación más representativas están recogidas en la sección 1.1.3.

Una importante clasificación de las técnicas utilizadas en este proceso de miniaturización, sobre todo cuando la nanofabricación toma importancia, viene dada por las técnicas *top-down* y *bottom-up* (del inglés “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba”). Las técnicas *top-down* tienen como punto de partida generalmente piezas grandes como por ejemplo una oblea de silicio, para reducir su tamaño hasta las dimensiones micro o nano por medio de diferentes procesos de grabado y corte. Por el contrario, en las técnicas *bottom-up*, pequeñas partículas como átomos, moléculas o agregados de los mismos, van uniéndose y asociándose para la formación de estructuras y dispositivos cada vez más grandes [5]. Los procesos de fabricación desarrollados en esta tesis, así como todavía la mayoría de los procesos de fabricación de pequeños dispositivos a escala industrial, utilizan técnicas *top-down*.

1.1.2. Nanoestructuras

Como consecuencia del proceso de miniaturización se ha introducido el término nanofabricación para englobar a la fabricación de dispositivos con dimensiones por debajo del rango micrométrico. Este prefijo “nano” (10^{-9}) ha ido ganando importancia en ámbitos de ciencia y tecnología desde la introducción del término nanotecnología en 1974 en una charla de Norio Taniguchi [6], aunque no fue hasta 1986 con el libro “*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*” [7] de Erik Drexler, cuando el término comenzó a utilizarse más frecuentemente.

En la presente tesis se va a hablar continuamente de nanoestructuras y una definición de éstas utilizada habitualmente es que son estructuras que tienen al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm. En la actualidad, se utilizan diversos tipos de nanoestructuras para dotar a materiales o sistemas de propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, físico-químicas u ópticas novedosas. En esta tesis se trabaja en la estructuración superficial a escala nanométrica de diferentes materiales para dotar a estas superficies de comportamientos ópticos diferentes a los que presentan comúnmente. Así, cuando se habla de nanoestructuras en este texto se refiere a superficies estructuradas en esta escala en la que se producen estos comportamientos ópticos. Además, salvo que se indique lo contrario, estas nanoestructuras serán periódicas ya que en todos los procesos de fabricación desarrollados se ha utilizado la técnica de litografía por interferencia láser que se introduce en el apartado 1.1.3.1.

1.1.3. Técnicas de micro y nanofabricación

La Figura 1.2 refleja un diagrama de flujo de trabajo estándar, que muestra las etapas comunes en la gran mayoría de los procesos de micro y nanofabricación que se desarrollan hoy en día. Entre todas estas etapas destacan la creación del patrón y el grabado, que se presentan en los siguientes dos sub-apartados describiendo las técnicas más utilizadas.

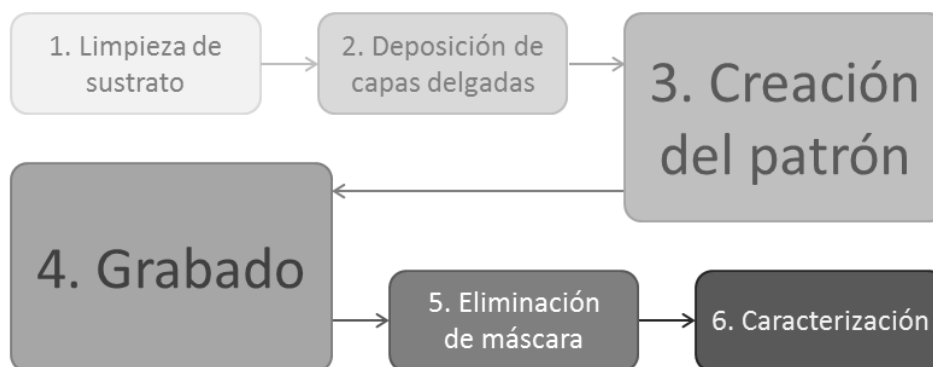


Figura 1.2. Diagrama de flujo de trabajo estándar en micro y nanofabricación

1.1.3.1. Creación del patrón

La creación del patrón en estos procesos de fabricación se realiza mediante litografía. La palabra litografía viene de las palabras griegas *lithos*, que significa piedra, y *graphe*, que significa dibujo y se refiere al proceso inventado por Johann Aloys Senefelder en 1796. En este proceso, se trataban químicamente determinadas piedras para transferir



Figura 1.3. "Punto de vista desde la ventana de Gras", primera fotografía conocida de la historia, realizada por litografía [8]

imágenes desde las mismas a un papel, aprovechando la diferencia de afinidad de algunas tintas a compuestos grasos y al agua [5]. Basándose en el mismo concepto, Joseph Nicéphore Niépce tomó en la década de 1820 lo que se conoce como la primera fotografía de la historia, exponiendo una placa metálica recubierta con betún a la luz solar de una ventana durante varias horas. A continuación sumergió la placa en un aceite de lavanda que disolvió las zonas del betún menos afectadas por la luz, quedando plasmada sobre la placa la

imagen que podía verse desde la ventana (véase Figura 1.3). Louis Daguerre, socio de Niépce, mejoró el proceso reduciendo el tiempo de exposición a minutos, y desarrolló en 1837 un procedimiento para realizar fotografías conocido con el nombre de daguerrotipo. Poco después, en 1852, William Henry Fox Talbot desarrolló y patentó el método todavía vigente en nuestros días de utilizar una imagen en negativo para crear copias de la misma [8].

La fotolitografía, que es la litografía más utilizada a lo largo de los años en microfabricación y casi exclusiva en la industria de circuitos integrados, utiliza técnicas similares a estas técnicas fotográficas del siglo XIX. Sin embargo, se tardó más de 100 años en comenzar la adaptación de estos procesos a la industria de semiconductores. En 1935, Louis Minsk descubrió que el polímero polivinil cinamato, se convertía en insoluble en ciertos compuestos por la absorción de luz ultravioleta (UV). Este polímero fue la base de la primera foto-resina (PR, del inglés *photoresist*) negativa (véase sección 3.2). Cinco años después, Otto Suess desarrolló la primera PR positiva basada en el compuesto diazoquinona que, al contrario de la negativa, se convertía en soluble por la absorción de luz ultravioleta. Pronto se comenzó a utilizar esta técnica en la fabricación de circuitos impresos, consiguiendo en 1961 circuitos con una elevada densidad de transistores y una resolución menor que 5 μm [5].

Mediante el proceso de fotolitografía se pretende grabar en el material deseado una determinada estructura que se tiene previamente diseñada en una placa llamada máscara. Para ello se comienza depositando sobre dicho material una PR que se expone a una luz UV a través de la máscara. De este modo, en las zonas donde la máscara deja pasar la luz la solubilidad de la PR se modifica. A continuación se sumerge la muestra en un revelador que disuelve las zonas de PR según hayan absorbido o no la luz UV. La forma que queda en la PR se puede transferir al material deseado mediante diferentes técnicas de grabado explicadas en el siguiente apartado.

Hoy en día existen grandes inversiones en investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para sustituir a la fotolitografía en términos de resolución, productividad y costes. Se requieren cada vez resoluciones menores y se ha sobrepasado el límite de la fotolitografía tradicional, establecido por la longitud de onda de la radiación empleada. Las principales técnicas de litografía para micro y nanofabricación utilizadas en la industria y en investigación son [4][5][9]:

- Litografía por UV extremo: mismo concepto que la fotolitografía pero utiliza longitudes de onda mucho menores, lo que permite obtener mayores resoluciones. Sin embargo, esta técnica no es capaz de sustituir definitivamente a la fotolitografía convencional por los problemas existentes con la fabricación de los componentes ópticos necesarios.
- Litografía por rayos X: utiliza longitudes de onda incluso menores que la anterior, lo que mejora la resolución. Sin embargo, tiene como principal desventaja que no pueden utilizarse métodos de reducción de imagen, por lo que las máscaras utilizadas tienen que tener las dimensiones finales, haciendo muy complicada su fabricación.
- Litografía por haz de electrones: utiliza un haz de electrones para grabar una estructura en una PR. Mientras que la fotolitografía normalmente reproduce estructuras, esta técnica se utiliza para crearlas. Tiene mucha mayor resolución que la fotolitografía pero un rendimiento muchísimo más bajo.

- Litografía por haz de iones: similar a la anterior técnica pero utilizando iones en lugar de electrones, con lo que se pueden crear estructuras directamente en el material deseado. Tiene variantes como la litografía por haz de iones enfocados, o la litografía de proyección de iones.
- Litografía de escaneo con sonda: utiliza las interacciones de las sondas de microscopios de efecto túnel o de fuerza atómica con la superficie para grabar directamente estructuras en un material o modificar dicho material, por ejemplo oxidándolo. Consigue mayores resoluciones que la litografía por haz de electrones pero tiene un rendimiento menor.
- Litografía “blanda” (*soft lithography*): se denomina así a una familia de técnicas que utilizan un molde elastómero en lugar de una máscara rígida para generar una estructura. La técnica más utilizada es la impresión por micro-contacto.
- Litografía por nano-impresión (o NIL según sus siglas en inglés: *Nano-Imprint Lithography*): es la técnica más prometedora para sustituir industrialmente a la fotolitografía siendo capaz de obtener resoluciones cercanas al nanómetro frente a las centenas de nm de la fotolitografía convencional. Utiliza moldes para deformar directamente una película polimérica que se cura térmicamente o por UV obteniendo una estructura con la forma inversa del molde inicial.
- Fotolitografía sin máscara (*Maskless Photolithography*): se denomina así a una familia de técnicas de fotolitografía que no necesitan máscara para grabar su patrón. Dentro de esta familia se encuentra la litografía por interferencia láser (LIL), que es la utilizada en este trabajo. Este tipo de litografía utiliza la coherencia de la luz láser para grabar el patrón que se forma entre dos haces cuando interfieren en una película de PR [10][11][12]. A finales de los años 60 aparecieron los primeros trabajos que utilizan este tipo de litografía para fabricar redes de difracción con gran precisión [13][14]. Desde entonces se han realizado grandes esfuerzos en mejorar esta técnica y desarrollar diferentes sistemas capaces de utilizar dicha interferencia láser para la fabricación de estructuras periódicas, siendo todavía hoy en día la técnica más adecuada para tal propósito y la utilizada en este trabajo para el desarrollo de los procesos de fabricación presentados. En la sección 3.5 se describe este tipo de litografía con mayor detalle.

1.1.3.2. Grabado

En la misma época en la que Niépce realizaba las primeras fotografías/litografías, éste se puso en contacto con Lemaître, un artesano parisino que se dedicaba a grabar metales. Lemaître utilizó un ácido fuerte para grabar una imagen del Cardenal d’Amboise en una placa que el propio Niépce había desarrollado [5]. Esto es lo que se conoce como la primera imagen realizada por fotolitografía y grabada químicamente en un metal, puede verse en la Figura 1.4 [8].

Los primeros grabados en microfabricación, es decir, las primeras transferencias de las estructuras creadas en la PR al material de interés, se realizaban mediante ataques húmedos. Este tipo de grabado tiene la misma base que el realizado en la imagen de la figura, las muestras se sumergen en un determinado compuesto que ataca al material que se desea grabar pero no al material que tiene encima, que actúa como máscara (PR u otras capas intermedias), consiguiendo generalmente un grabado isotrópico.

No fue hasta finales de los años 1970 cuando se comenzó a introducir los grabados en seco en la microfabricación [15][16], y hasta los años 90 cuando la gran mayoría de los productos comerciales se fabricaban con esta técnica, sustituyendo definitivamente a los ataques húmedos en la mayoría de las aplicaciones [5]. En los grabados en seco, la superficie de un sólido es atacada por un compuesto en fase vapor o gas, físicamente a través de un bombardeo de iones, químicamente por reacciones del compuesto con dicha superficie, o por una combinación de ambas. Además de ser más direccionales que el grabado en húmedo, por lo general son procesos más fáciles de controlar. A continuación se citan las principales técnicas de grabado en seco [5]:



Figura 1.4. Cardenal d'Amboise, primer grabado por fotolitografía de la historia [8]

- Grabado por iones reactivos (RIE, del inglés *Reactive Ion Etching*), que combina grabado físico y químico, y con el que pueden realizarse transferencias isotrópicas y anisotrópicas con buena selectividad. Es el más utilizado en micro y nanofabricación junto con sus variantes RIE magnéticamente amplificado y RIE con plasma acoplado inductivamente. También es el que se utiliza en la mayoría de grabados de esta tesis, por lo que se da una descripción más detallada en la sección 3.6.1.
- Grabado por plasma (PE), es un tipo de grabado químico con el que también pueden realizarse transferencias con buena selectividad principalmente isotrópicas.
- Grabado de iones magnéticamente amplificados (MIE), grabado físico con el que se consiguen transferencias anisotrópicas.
- Grabado por haz de iones (IBE), con características similares al anterior aunque presenta dos variantes: el grabado por haz de iones reactivos (RIBE), que combina grabado físico y químico para mejorar la selectividad respecto al IBE y conseguir también transferencias anisotrópicas; y el grabado por haz de iones químicamente asistido (CAIBE), que proporciona un grabado físico y químico, unas transferencias que pueden ser isotrópicas y anisotrópicas, y una buena selectividad.

1.2. APLICACIONES DE NANOESTRUCTURAS EN ESTE TRABAJO

1.2.1. Superficies anti-reflectantes

Cuando la luz llega a una superficie, una fracción de ésta es reflejada debido a la discontinuidad en el índice de refracción en una interfaz. Un método muy utilizado para suavizar esta discontinuidad es el uso de recubrimientos con índices de refracción intermedios. Sin embargo, con esta técnica es complicado conseguir efecto anti-reflexión en un amplio espectro de longitud de onda [17][18]. Por ello, se estudian otros mecanismos para reducir esta reflexión, y entre ellos destaca la nanoestructuración de superficies [19][20][21]. Una superficie con nanoestructuras periódicas con unas dimensiones en el orden de la longitud de onda de la luz, se comporta como si en vez de nanoestructuras, hubiera un medio con índice de refracción intermedio, que actúa como mecanismo de anti-reflexión [22].

1.2.1.1. Nanoestructuras cónicas

Si las nanoestructuras recién descritas tienen además forma cónica y suficiente altura, el índice de refracción efectivo varía gradualmente a lo largo del eje de estos conos (véase Figura 1.5), lo que hace que se minimice la reflexión [23][24][25].

En los últimos años, se han publicado algunos procesos de fabricación de estas nanoestructuras con forma cónica en diferentes materiales como silicio [26][27], vidrio [28][29] y otros [30][31]. La mayoría de estos trabajos utilizan litografía por haz de electrones, que queda limitada en términos de coste y rendimiento, o por litografía coloidal, que produce una densidad de defectos relativamente alta. Así, los procesos de fabricación de nanoconos partiendo de LIL presentados en el capítulo 5 ofrecen varias ventajas respecto a los trabajos citados, ya que permiten fabricar estas nanoestructuras sobre áreas grandes (en el orden de varios cm^2) con una densidad de defectos baja.

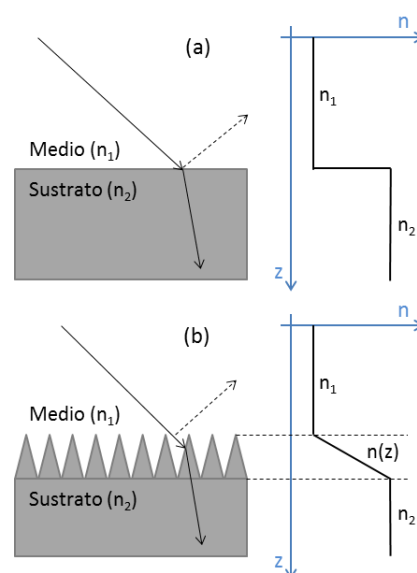


Figura 1.5. Esquema que representa la variación de índice de refracción que se encuentra la luz al llegar a una superficie plana (a) en comparación con una superficie nanoestructurada con conos (b)

1.2.1.2. Anti-reflexión en el sector fotovoltaico

Existen muchos fenómenos por los cuales las células fotovoltaicas no son capaces de conseguir el 100% de su eficiencia teórica. Uno de éstos es la reflexión de la luz en la superficie superior de las células, que en el caso del silicio (Si) pulido puede ser mayor que el 30% [32][33]. Por ello, una parte importante de la investigación en este sector

está dirigida a minimizar esta reflexión. Para conseguirlo, como se ha mencionado previamente en este apartado, un método común es el uso de capas anti-reflectantes. Para aumentar el rango del espectro en el que funciona esta solución, se han probado también multicapas anti-reflectantes cada una con índice de refracción ligeramente distinto [18][19], pero esta solución presenta problemas como disponibilidad de materiales, adhesión o estabilidad de las capas [22][34].

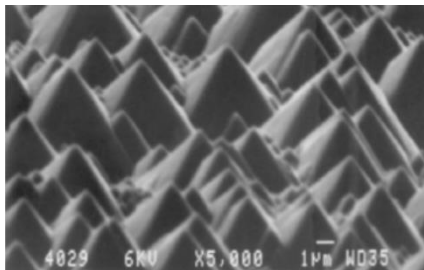


Figura 1.6. Micropirámides utilizadas en superficies de células solares de Si [35]

En la actualidad, el mecanismo anti-reflexión utilizado más frecuentemente en las células fotovoltaicas comerciales en base Si es la estructuración de su superficie con micropirámides como las de la Figura 1.6 [35]. En este caso, se producen reflexiones de luz debido a la propia geometría de la superficie aumentando las posibilidades de que la luz sea absorbida por el Si.

Para mejorar el efecto anti-reflexión de estas células es necesario reducir el tamaño de estas estructuras y las nanoestructuras periódicas, tal y como se ha mencionado previamente, son unas muy buenas candidatas para lograrlo. Existen trabajos publicados que fabrican nanopilares en sustratos no pulidos para conseguir efectos anti-reflexión, utilizando métodos como el auto-ensamblado o el grabado sin máscara [36][37][38][39], pero las nanoestructuras que se consiguen con ellos no son periódicas. Una técnica muy prometedora para conseguir nanoestructuras periódicas en sustratos no pulidos es la litografía por nano-impresión. Ya existen trabajos que fabrican estas nanoestructuras sobre sustratos curvos y no planos [40][41][42][43][44], pero de momento no se ha encontrado ninguno que lo haga en sustratos con una rugosidad similar a la que tienen los sustratos de fotovoltaica. En el capítulo 5 de esta tesis, se presenta un proceso de fabricación de nanoestructuras periódicas sobre sustratos de Si estándar de la industria fotovoltaica, utilizando LIL y varios métodos de transferencia del patrón.

1.2.2. Biosensores ópticos

Llamamos biosensor a un sistema que reconoce específicamente una sustancia y da información cuantitativa o semi-cuantitativa sobre su presencia en un compuesto mediante una reacción biológica. Los biosensores están compuestos por una unidad de reconocimiento biológico, un transductor de una señal, que interpreta una reacción biológica y la traduce en una señal reconocible y medible, y un módulo para la evaluación de la información recibida [45]. Los sistemas de detección óptica forman una parte importante entre los tipos de biosensores existentes. En este tipo de biosensado, se inmoviliza un agente en la superficie del transductor y la unión que se produce al pasar un segundo agente por la superficie es detectada por medio de un cambio óptico, que puede ser medido en intensidad, polarización o composición

espectral de la luz. Existen muchos tipos de biosensores ópticos entre los que destacan los basados en los siguientes fenómenos: resonancia de plasmón superficial (SPR) [46], interferómetro Mach-Zehnder [47], interferómetro de polarización dual [48], guía de onda [49], cristales fotónicos [50] o resonadores de disco y anillo [51].

1.2.2.1. Resonancia del plasmón superficial localizado - LSPR

La resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR, del término inglés *Localized Surface Plasmon Resonance*) es el fenómeno óptico que se produce cuando la luz interactúa con nanopartículas o nanoestructuras metálicas cuyas dimensiones son inferiores a la longitud de onda de dicha luz. Es el resultado de las interacciones entre la luz incidente y electrones superficiales en una banda de conducción, que dependen de las dimensiones y geometría de las nanoestructuras [52]. Este fenómeno puede ser caracterizado utilizando un espectrofotómetro, haciendo posible su utilización como transductor de un biosensor [53][54] para detección en los sectores clínicos, de medio ambiente o de seguridad alimenticia. El alcance de esta tesis es el desarrollo de los procesos de fabricación de nanoestructuras periódicas de oro sobre vidrio que puedan utilizarse como biosensor LSPR.

Las características de la LIL hacen que sea una buena técnica para fabricar nanoestructuras de oro que presenten el fenómeno LSPR, ya que pueden fabricarse superficies de varios cm^2 en relativamente poco tiempo que pueden cortarse en pequeños chips para utilizar como transductores de este tipo de biosensores. Así, en el capítulo 6 se presentan procesos de fabricación de varias nanoestructuras de líneas, pilares y agujeros de oro sobre vidrio, utilizando LIL y varios métodos de transferencia de patrón.

1.2.2.2. Nanopilares resonantes - RNP

Los nanopilares resonantes (RNP, del término inglés *Resonant NanoPillars*) han despertado un importante interés en los últimos años debido a su demostrado potencial para desarrollar dispositivos de sensado [55]. Así, los RNP se presentan como una forma alternativa de transductores para biosensores. Un único nanopilar puede funcionar por sí solo como un nanosensor de guía de onda que proporciona una señal. Si se utiliza un conjunto de RNP, la señal obtenida es la suma de cada una de las señales que proporciona cada nanopilar, y esto hace que este tipo de biosensores tengan una fiabilidad y una sensibilidad mejoradas. En el Centro de Tecnología Biomédica de la Universidad Politécnica de Madrid (CTB-UPM) se estudia el comportamiento de estos RNP [56][57][58] y son ellos los que realizan los diseños de los mismos, desarrollándose dentro de esta tesis un proceso para fabricar estos RNP según sus especificaciones.

En el capítulo 6 se presenta un proceso de fabricación de RNP utilizando principalmente LIL y RIE. En este caso, los RNP están formados por una cavidad central resonante de SiO_2 , y un conjunto de reflectores a cada lado de la misma compuestos de varias capas de SiO_2 y Si_3N_4 .

1.3. CONTEXTO DE LA TESIS

A finales del año 2008, el Gobierno de Navarra concedió al autor de la presente tesis una beca para la formación de tecnólogos a través del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra (UPNa), adscrita al proyecto SANBioNS (*Self-Assembly of Nanoparticles and Biomolecules on Nanopatterned Surfaces*). Este proyecto era desarrollado entre un grupo de investigación de la UPNa y FideNa (Fundación para la Investigación y Desarrollo en Nanotecnología), en cuyo laboratorio el autor empezó a trabajar en la fabricación de nanoestructuras. Con el trabajo desarrollado en el proyecto SANBioNS, realizó su proyecto final carrera para obtener el título de Ingeniero Industrial en septiembre de 2009.

El autor comenzó a continuación a involucrarse en otros proyectos de investigación de FideNa, principalmente regionales e internos, y empezó a formarse la idea de la tesis doctoral que se presenta, que incluye el desarrollo de diferentes procesos de fabricación de nanoestructuras para varias aplicaciones. Por ello, en octubre de 2010 comenzó a cursar el máster de Ingeniería de Materiales y Fabricación con el objetivo de obtener el título de máster necesario para acceder al programa de doctorado de Ciencias y Tecnologías Industriales.

Casi un año después, gracias a las buenas relaciones existentes entre FideNa y algunos grupos de investigación de MIT (*Massachusetts Institute of Technology*), además de una modificación de la beca Jerónimo de Ayanz 485/2010, el autor comenzó una estancia de 9 meses en el grupo *3D Optical Systems* del departamento de Ingeniería Mecánica de esta entidad. Allí, el autor adquirió nuevas habilidades en el campo de fabricación de nanoestructuras, además de mejorar las habilidades con las que ya contaba, gracias a su trabajo en el NSL (*NanoStructures Laboratory*).

Al volver en junio de 2012, continuó con el trabajo en los proyectos de FideNa que necesitaban de la fabricación de nanoestructuras en ese momento. Poco después, empezó a contribuir en la preparación de algunas propuestas para solicitar proyectos con financiación europea, en concreto en la convocatoria FP7 (séptimo programa marco). Cabe destacar en este apartado, la propuesta del proyecto EnviGuard que se presentó a la comisión europea en febrero de 2013 y cuya financiación fue aceptada pocos meses después.

En abril de 2013, debido a una reorganización de centros tecnológicos navarros promovida por el propio Gobierno de Navarra, FideNa se fusionó con otros centros y pasó a formar parte de una entidad mayor que engloba a estos centros llamada

Cemitec (Centro Multidisciplinar de Tecnologías para la Industria). Cemitec pasó a tener todos los derechos y obligaciones que tenía FideNa, por lo que el trabajo de los proyectos que estaban en curso continuó realizándose sin grandes variaciones. Por esta razón, de ahora en adelante cuando se hace referencia a trabajo hecho en estos proyectos, se habla normalmente de trabajo hecho en FideNa/Cemitec.

A fecha de hoy, el autor sigue trabajando en Cemitec, en algunos proyectos cuyo trabajo se presenta en la tesis y en otros que no forman parte de la misma. A continuación se citan los proyectos de investigación en los que se ha desarrollado el trabajo presentado en capítulos posteriores:

- Nanofab. Proyecto interno de capacitación para desarrollar y obtener habilidades en la fabricación de nanoestructuras. Se desarrolló entre marzo de 2011 y febrero de 2012.
- Optinas. Proyecto interno de capacitación para desarrollar y obtener habilidades en la fabricación de nanoestructuras. Se desarrolló entre marzo de 2012 y diciembre de 2013.
- CFV Nanotex, Células FotoVoltaicas Nanotexturizadas. Proyecto concedido por el Gobierno de Navarra (IIM13156.RI1) a FideNa en colaboración con CENER (Centro Nacional de Energías Renovables) para mejorar la eficiencia de las células fotovoltaicas convencionales a través de la nanoestructuración de su superficie. Se desarrolló entre noviembre de 2009 y diciembre de 2011.
- SABioD (*Self-Assembled Bio-Devices*). Proyecto concedido por el Gobierno de Navarra (IIQ14076.RI1) a FideNa para la fabricación de dispositivos bio-activos diseñados para llevar a cabo funciones específicas. Se desarrolló entre septiembre de 2010 y diciembre de 2013.
- SiGlass. Continuación del proyecto CFV Nanotex ampliando objetivos a otros tipos de células fotovoltaicas, concedido también por el Gobierno de Navarra (IIQ14598.RI1) a FideNa y CENER. Se desarrolló entre enero de 2012 y diciembre de 2013.
- *Multifunctional Glass*. Proyecto propio del grupo *3D Optical Systems* de MIT, en el que el autor desarrolló su trabajo durante su estancia en el grupo entre septiembre de 2011 y junio de 2012.
- EnviGuard. Proyecto europeo FP7 (GA-614057) concedido a FideNa/Cemitec junto con otros 17 centros europeos, para el desarrollo de un biosensor para detectar contaminantes en océanos. El proyecto está desarrollándose actualmente, comenzó en diciembre de 2013 y tiene una duración de 5 años.

1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La Figura 1.7 refleja esquemáticamente la estructura que sigue la presente tesis doctoral, quedando dividida en siete capítulos. El capítulo 1, que termina con este último apartado, se trata de una introducción que presenta brevemente las

nanoestructuras con las que se trabaja en la tesis a través de la tendencia de miniaturización, guiada principalmente por la industria de semiconductores y llevada a cabo por técnicas de micro y nanofabricación. Así mismo, se presentan las diferentes aplicaciones para las que se utilizan las nanoestructuras fabricadas durante el trabajo de esta tesis. También se realiza una explicación de dónde se enmarca la tesis, introduciendo los centros tecnológicos donde se han desarrollado dichos procesos de fabricación, así como los proyectos de investigación que han requerido estos desarrollos.

El capítulo 2 recoge los objetivos que se pretenden conseguir con el desarrollo de los procesos de fabricación de nanoestructuras presentados. A continuación, en el capítulo 3, se describen las técnicas y el equipamiento utilizados para la fabricación de nanoestructuras, así como los materiales que han sido necesarios para tal fin.

Los capítulos 4, 5 y 6 presentan los resultados obtenidos en este trabajo. Primero, se describen algunos aspectos generales de los procesos de fabricación de nanoestructuras. En este capítulo 4 se profundiza en las técnicas presentadas en el capítulo 3, y se muestran resultados de la optimización realizada para su uso en los procesos presentados posteriormente en los capítulos 5 y 6. Estos dos capítulos son los dos grandes bloques en los que se clasifican las aplicaciones que tienen las nanoestructuras

fabricadas: superficies anti-reflexión y biosensores. Así, cada uno de ellos recoge descripciones detalladas de cada una de las etapas que siguen los procesos de fabricación desarrollados en este trabajo, así como imágenes de las nanoestructuras que se consiguen con ellos. Además, en estos capítulos se presentan los artículos que han dado lugar los resultados obtenidos, siendo la contribución del autor a los mismos el desarrollo completo o parcial del proceso de fabricación de las nanoestructuras presentadas. Se presentan un total de seis artículos, tres en el capítulo 5 de anti-reflexión y tres en capítulo 6 de biosensores:

- Artículo I (sección 5.2.4.3): Nanoconos de silicio.
- Artículo II (sección 5.3.2.3): Pilares en sustrato de silicio pulido.



Figura 1.7. Esquema que muestra la estructura de esta tesis doctoral, distribuida en 7 capítulos

- Artículo III (sección 5.3.4.5): Pilares en sustrato de silicio no pulido.
- Artículo IV (sección 6.2.2.4): Bio-funcionalización de nanoestructuras de oro.
- Artículo V (sección 6.2.2.5): Biosensor LSPR con nanoestructuras de oro.
- Artículo VI (sección 6.3.2.6): Sensado bio-químico con RNP.

Finalmente, el capítulo 7 reúne las conclusiones a las que se ha llegado con este trabajo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo de la presente tesis doctoral es el desarrollo de nuevos procesos de fabricación de nanoestructuras periódicas, con diferentes dimensiones, formas y materiales, que posean unas propiedades ópticas especiales. Para poder alcanzar este objetivo, es necesario realizar un estudio de las diferentes técnicas que se utilizan en estos procesos, además de una caracterización y optimización de los principales parámetros que influyen en las mismas. En concreto, se trabaja con: diferentes técnicas de deposición de capas delgadas para el correcto diseño y preparación de las multicapas necesarias en cada proceso de fabricación; los equipos y materiales disponibles para la creación de nanoestructuras periódicas mediante litografía por interferencia láser; y diferentes métodos de transferencia de patrón, prestando especial atención al grabado por iones reactivos de varios materiales utilizando diferentes gases.

Como resultado de este estudio, el objetivo es la fabricación de diferentes nanoestructuras con determinadas propiedades ópticas para su utilización en las aplicaciones requeridas. Estas aplicaciones se engloban en dos grandes bloques: superficies anti-reflexión y biosensores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos son el desarrollo de cada uno de los procesos de fabricación requeridos, y se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Desarrollo de un proceso de fabricación de una estructura periódica de nanoconos de sílice con la mayor relación de aspecto posible ya que, según la literatura y trabajos de simulación, esto hará conseguir un buen efecto anti-reflexión en un amplio espectro de longitud de onda. Para este desarrollo, será necesario el estudio, caracterización y optimización del proceso de formación de nanoconos mediante la técnica de grabado por iones reactivos utilizando diferentes gases.
- Desarrollo de un proceso con la misma idea de anti-reflexión que el anterior, pero con el objetivo de reducir el coste y el tiempo de fabricación de nanoconos de sílice, intentando mantener unas buenas propiedades anti-reflexión en el espectro visible y parte del infrarrojo cercano.
- Desarrollo de un proceso de fabricación de una estructura periódica de nanoconos de silicio con la mayor relación de aspecto posible, para conseguir un efecto anti-reflexión según lo enunciado en puntos anteriores.
- Adaptación de los procesos de fabricación de nanoestructuras periódicas mediante litografía por interferencia láser a sustratos estándares en la industria fotovoltaica, con el objetivo de minimizar la reflexión de células solares y mejorar así su eficiencia. Para ello, será necesario el estudio de estos sustratos y el desarrollo de un proceso que permita salvar la elevada rugosidad que presentan.

- Desarrollo de procesos de fabricación de nanoestructuras de oro, con formas de líneas, pilares y agujeros, para su utilización como transductores de biosensores basados en el fenómeno de resonancia del plasmón superficial localizado. Con este fin, será necesario el estudio, caracterización y optimización de diferentes procesos de transferencia de patrón para la formación de nanoestructuras de oro.
- Desarrollo de un proceso de fabricación de nanopilares resonantes con diferentes dimensiones y relaciones de aspecto, para su utilización como transductores de biosensores basados en un novedoso concepto de guía de ondas. Para este desarrollo, será necesario el estudio, caracterización y optimización de la formación de nanopilares de alta relación de aspecto compuestos por dióxido de silicio y nitruro de silicio mediante el proceso de grabado por iones reactivos de diferentes gases.

3. MATERIALES Y EQUIPAMIENTO

3.1. SUSTRATOS

Los materiales empleados como sustratos en el desarrollo del trabajo incluido en esta tesis doctoral son silicio (Si) y vidrio. Estos materiales se presentan en diferentes formas y composiciones. Las obleas circulares de Si cristalino con un diámetro de 10 cm son los sustratos más utilizados (Figura 3.1.a). Este Si está dopado con Boro (tipo P) y las obleas, adquiridas del suministrador alemán *Si-Mat, Silicon Materials*, tienen una orientación cristalina <100>, una resistividad entre 10 y 20 ohm·cm y un espesor de $525 \pm 25 \mu\text{m}$. Además tienen pulida una de sus caras, superficie sobre la cual se desarrolla el proceso de nanoestructuración.

Otros sustratos de Si con los que se trabaja en esta tesis son los sustratos estándares utilizados comúnmente en la industria fotovoltaica para la fabricación de células solares. La principal diferencia con las anteriores obleas de Si es que la superficie sobre la que se trabaja no ha sido sometida a un proceso de pulido, por lo que presenta una rugosidad RMS de 750 nm que dificulta el proceso de fabricación. Estos sustratos de Si no pulido (SSNP) son monocristalinos, semi-cuadrados de 15,6 cm x 15,6 cm y 180 μm de espesor (Figura 3.1.b), y son suministrados por CENER dentro de la colaboración existente en el marco de los proyectos CFV y SiGlass. Previamente al comienzo de la fabricación de nanoestructuras propia de la tesis, los sustratos son sometidos a una limpieza y a un ataque húmedo para eliminar el daño de corte de la superficie, dejando la superficie con una rugosidad RMS (*Root Mean Square*) de 750 nm.

En cuanto a los sustratos de vidrio, principalmente se utilizan dos: cubre-objetos para microscopía óptica y obleas de sílice fundida. Los cubre-objetos son sustratos rectangulares adquiridos en *Agar Scientific* y fabricados con borosilicato, es decir, compuestos principalmente de óxidos de silicio y boro. Poseen una muy buena calidad óptica por su uso en microscopía y sus dimensiones son 35 mm x 64 mm y entre 280 y 320 μm de espesor (Figura 3.1.c).

Por último, las obleas de sílice fundida están compuestas de un dióxido de silicio amorfo y sintético de alta pureza. Se presentan en forma circular con un diámetro de 10 cm y un espesor de $500 \pm 25 \mu\text{m}$ (Figura 3.1.d), con ambas caras pulidas, y son adquiridas en la casa *Mark Optics Incorporated*.

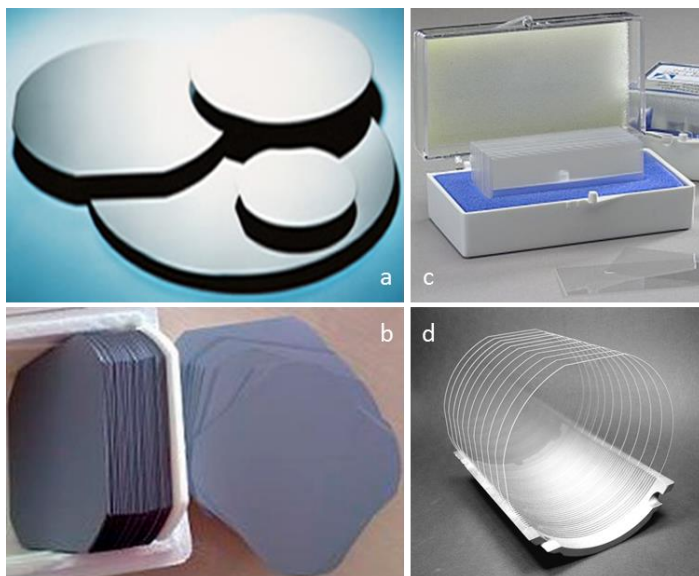


Figura 3.1. Diferentes sustratos utilizados como partida en la fabricación de nanoestructuras: a) obleas de Si de *Si-Mat* con varios diámetros; b) sustratos de silicio no pulido suministrados por CENER; c) cubre-objetos de vidrio para microscopía de *Agar Scientific*; d) obleas de sílice fundida de *Mark Optics Inc.*

3.2. FOTO-RESINAS Y REVELADORES

Las foto-resinas (PR, del inglés *photoresist*) son materiales poliméricos sensibles a la luz. Más concretamente, la solubilidad de las mismas se ve afectada cuando son expuestas a una radiación con la longitud de onda para la que están diseñadas (véase introducción en el apartado 1.1.3.1). Los compuestos que disuelven las PR reciben el nombre de reveladores por la similitud entre este proceso y el clásico revelado fotográfico.

La principal clasificación de las PR, además de por el tipo de radiación a la que son sensibles, se realiza en función de cómo les afecta dicha radiación, dividiéndose así en PR positivas y negativas. Una PR positiva es aquella que se convierte en soluble en un determinado revelador cuando es expuesta a la luz. Por el contrario, una PR negativa es aquella que de por sí es soluble en un revelador y pasa a ser insoluble en dicho revelador cuando es expuesta a la luz. En este trabajo se utilizan cuatro PR: una positiva, PFI-88 de *Sumitomo Chemical Ltd.*; y tres negativas: THMR-iN PS4 MG de *TOK Ltd.*; TSMR-iN027 PM también de *TOK Ltd.*; y NR7-250P de *Futurrex Inc.*

Las PR se presentan en estado líquido para su deposición por *spin coating* (véase apartado 3.4.1), y están compuestas principalmente por tres componentes: un disolvente, un polímero y un compuesto foto-sensible. El disolvente es el componente con mayor concentración en las PR y se añade fundamentalmente para ajustar la viscosidad del compuesto, factor a tener en cuenta para el espesor de película deseado en la deposición. En las PR utilizadas la concentración de disolvente está entre el 60% y el 95%. Sin embargo, esta concentración se ve reducida prácticamente a cero después de la deposición y el curado, donde se evapora el disolvente, por lo que este compuesto puede no tenerse en cuenta una vez formada la película de PR.

El polímero de una PR es el compuesto base que constituye la película depositada y las propiedades de dicha PR se ven afectadas por la longitud de las cadenas de monómeros que lo forman de manera que: cadenas largas mejoran la estabilidad térmica de la resina y reducen la erosión de las zonas no expuestas a la luz, pero también disminuyen la velocidad en el revelado; mientras que cadenas cortas mejoran la adhesión de la película de resina a la superficie donde se deposita [59].

En el caso de la PFI-88 (PR positiva), el compuesto foto-sensible actúa como inhibidor de la solubilidad de la resina en disoluciones básicas. Tras la exposición a la luz, y con la ayuda de absorción de agua presente en la resina, el compuesto foto-sensible se transforma en ácido carboxílico liberando nitrógeno del compuesto, y aumentando la solubilidad alcalina de la PR en varios órdenes de magnitud [9][59]. Por otro lado, las PR negativas utilizadas en este trabajo son del tipo 'químicamente amplificadas', y en ellas el compuesto foto-sensible genera un foto-ácido cuando es expuesto a la luz. Este foto-ácido es el encargado de catalizar la formación de uniones entre las cadenas poliméricas. La principal diferencia de las PR químicamente amplificadas con las que no lo son es la necesidad de un horneado posterior a la exposición a la luz (PEB, del inglés *post-exposure bake*), ya que este generador de foto-ácido no reacciona sin esta energía térmica adicional [9].

Los reveladores son compuestos que disuelven determinadas PR en función de si han sido expuestas a la luz o no, según lo explicado en los párrafos anteriores. En este trabajo, se ha utilizado como revelador una disolución alcalina de hidróxido de tetrametil amonio (TMAH) en agua. La concentración de TMAH más utilizada ha sido 2,4%, que corresponde con el producto comercial CD-26 de la casa *Microposit MF*. Sin embargo, esta concentración ha sido variada en algunos procesos con el fin de obtener la mejor resolución para las nanoestructuras después del proceso de revelado de la PR.

En algunos de los procesos de fabricación desarrollados se han utilizado otras PR distintas a las ya nombradas, pero no por sus características de material foto-sensible sino por otras de sus propiedades. La S1822 de *Shipley* es una PR positiva optimizada para otros tipos de foto-litografía, pero que se utiliza en algunos de los procesos de fabricación para proteger una superficie nanoestructurada si se necesita seguir manipulando el sustrato. Es una PR con una viscosidad muy elevada que permite depositar fácilmente películas de varios μm de espesor. Por otro lado, se utiliza también HSQ (*Hydrogen Silsesquioxane*) de la casa *Dowcorning*, que es una PR negativa de alta resolución para litografía por haz de electrones. Una vez depositado y curado, este material tiene unas propiedades similares a las de la sílice, incluyendo la velocidad de grabado en un proceso RIE con diferentes gases y su selectividad con diferentes materiales. Así, este material se utiliza en algunos de los procesos de fabricación presentados como máscara para el grabado de Si.

3.3. PELÍCULAS ANTI-REFLECTANTES

Las películas anti-reflectantes (ARC, del inglés *Anti-Reflective Coating*) son capas poliméricas que se depositan entre el sustrato y la película de PR, y que son necesarias para la litografía por interferencia láser (LIL) ya que se encargan de minimizar las reflexiones indeseadas provenientes de las capas inferiores a la misma durante la exposición de la muestra a la luz láser. Para que esta película realice su función correctamente, los parámetros clave son el índice de refracción del material y el espesor de la película. Los materiales utilizados como ARC en este trabajo son AZ-BARLI de *Microchemicals* y XHRiC-16 de *Brewer Science*, ambos compuestos principalmente de metoxi-propanol y lactato de etilo, y diseñados con un índice de refracción óptimo para la minimización de dichas reflexiones en la longitud de onda del láser utilizado en la litografía, es decir, 325 nm en este trabajo.

Existen numerosos métodos para calcular coeficientes de reflexión en una multi-capa compuesta por capas con diferentes espesores e índices de refracción [60]. En este trabajo, para calcular el espesor óptimo de ARC que minimiza las reflexiones de capas

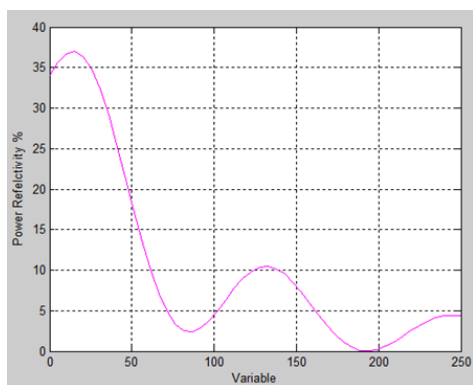


Figura 3.2. Gráfica del programa RGUI de reflectancia frente a espesor de ARC. En este caso, el espesor óptimo de ARC es 194 nm, que proporciona una reflectancia del 0,027%

inferiores, se utiliza un programa de *matlab*, llamado RGUI y desarrollado por miembros del NSL de MIT. Este programa requiere información sobre la composición de la multi-capa y la luz que incide sobre la muestra entre otros datos, y proporciona como resultado gráficas de reflectancia en la interfaz deseada frente a espesor de ARC. La Figura 3.2 muestra una gráfica de reflectancia frente a espesor de ARC, proporcionada por el programa RGUI, correspondiente a la simulación de un sustrato de silicio sobre el que se ha depositado una tri-capa compuesta por ARC, SiO_x y PR.

3.4. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Tres son los equipos utilizados en la presente tesis doctoral para la deposición de películas delgadas: un equipo de deposición por centrifugación que llamamos por su nombre en inglés *spin coater*; un evaporador por haz de electrones; y un equipo de deposición química de vapor. Los dos primeros se utilizan para la preparación de la multicapa de todos los procesos de fabricación desarrollados, mientras que el tercero es necesario solamente en el proceso de fabricación de nanoconos de sílice de relación de aspecto 7 (sección 5.2.2).

3.4.1. *Spin coater*

Spin coater es el nombre en inglés que recibe un equipo de deposición de películas delgadas por centrifugación. Es el equipo encargado de la deposición de películas de PR y ARC en todos los procesos de fabricación presentados en este trabajo. La forma de proceder con un *spin coater* es fijar el sustrato en el porta-muestras por medio de vacío en este caso, verter sobre el mismo el material que se desea depositar en estado líquido, y hacer girar el sustrato a una determinada velocidad. El espesor final de la película obtenida viene determinado principalmente por la viscosidad del líquido vertido y por la velocidad de giro.

La Figura 3.3 muestra una fotografía del *spin coater* (de la casa *Laurell*) utilizado en la mayor parte del desarrollo de este trabajo. Los principales parámetros que pueden variarse para definir un proceso de deposición son la velocidad de giro (que puede variarse entre 1 rpm y 10.000 rpm) y el tiempo de giro (de 1 segundo a 100 minutos). A mayor velocidad de giro menor será el espesor de la película obtenida para una determinada viscosidad del fluido. Una vez el sustrato está girando a una determinada velocidad, el espesor de película va disminuyendo progresivamente hasta que se alcanza un espesor constante, y a partir de este momento el espesor no disminuye. Además, también puede ajustarse la aceleración, que influye del mismo modo que la velocidad pero en una escala muy inferior, por lo que se desprecia su efecto en este trabajo. Los valores más utilizados en las deposiciones de este trabajo son 1.000 rpm/s, de 40 a 60 segundos de giro y entre 1.000 rpm y 4.000 rpm.



Figura 3.3. Fotografía del *spin coater* utilizado en este trabajo

Después del giro es necesario someter a la muestra a un horneado (SB, del inglés *softbake*) para eliminar el exceso de disolvente que quede en la película recién depositada. La concentración de disolvente de esta película pasa de ser superior al 20% antes del horneado a estar por debajo del 5% después del mismo [59]. Este horneado se presenta especialmente importante y crítico para las PR, ya que la reacción de las mismas ante la exposición a la luz puede verse afectada por variaciones en el tiempo y la temperatura de este horneado. La temperatura a la que se realiza este horneado depende del material que se ha depositado ya que debe ser suficientemente alta para evaporar el disolvente, además de ser superior a la temperatura de transición vítrea del polímero e inferior a la temperatura de descomposición propia del polímero y del compuesto foto-sensible de la PR [9].

3.4.2. Evaporador por haz de electrones

Un evaporador por haz de electrones (EBE, del inglés *E-Beam Evaporator*) es un equipo de deposición física de vapor que se utiliza para depositar películas delgadas de diferentes metales, aleaciones y óxidos. Como su propio nombre indica, en esta técnica se utiliza un haz de electrones para evaporar el material que se desea depositar en una cámara de vacío. Este material evaporado, cuando entra en contacto con la superficie del sustrato, se condensa dando como resultado la formación de la película. Generalmente, el material a evaporar se coloca en la parte inferior de la cámara vacío y el sustrato en la parte superior. Como puede verse en la Figura 3.4, en un EBE existen cuatro componentes principales [61]:

- Un cañón de electrones, que se encarga de generar el haz de electrones y dirigirlo hacia el material a evaporar por medio de campos electro-magnéticos. La energía del haz de electrones en los procesos realizados en este trabajo está entre 6 y 10 keV.
- Un crisol, que contiene dicho material a evaporar y que normalmente está refrigerado por conductos de agua que circulan en su interior.
- Un porta-sustratos que puede ser una bandeja o similar para colocar la muestra donde se desea depositar la película.
- Una cámara de vacío, que contiene a todos los elementos anteriores, y que alcanza un nivel de vacío de 10^{-6} mbar.

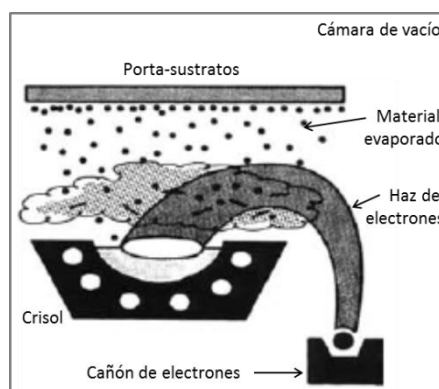


Figura 3.4. Esquema de un EBE [61]

Una característica importante del EBE utilizado en este trabajo, modelo Classic5000 de *Pfeiffer* (Figura 3.5), es la gran distancia existente entre el material a evaporar y el sustrato, sensiblemente mayor que en la mayoría de estos equipos. Esto permite que la deposición de material en el sustrato sea mucho más direccional, característica importante para el desarrollo del proceso de *lift-off* como se explicará en las secciones 3.6.2 y 4.4.3.



Figura 3.5. Fotografía del EBE utilizado en este trabajo

Los crisoles se rellenan antes de una deposición con pequeñas porciones o *pellets* del material a evaporar. En el caso de algunos materiales, es necesario fundirlos antes de que se produzca la evaporación mientras que otros, debido al gran aporte energético producido por el haz de electrones, subliman directamente pasando del estado sólido

de los *pellets* al estado vapor. En los diferentes procesos de fabricación presentados en este trabajo se han depositado películas de tres materiales diferentes, todos ellos adquiridos al suministrador *Testbourne Ltd.*:

- SiO_x : el material de partida es dióxido de silicio (SiO_2), pero la estequiometría no está asegurada debido a la diferente velocidad de evaporación del óxido de silicio y el dióxido de silicio por lo que la película depositada estará compuesta por una mezcla de ambos óxidos. Los *pellets* de SiO_2 utilizados como materia prima son porciones de 1 a 5 mm con una pureza del 99,995%.
- Cr (cromo): los *pellets* utilizados como materia prima son porciones de 3 a 6 mm con una pureza del 99,99%.
- Au (oro): los *pellets* utilizados como materia prima son porciones de 1 a 3 mm con una pureza del 99,99%. Este material, al contrario del Cr y el SiO_2 , debe fundirse antes de comenzar con la evaporación, ya que no es posible su sublimación directa en este equipo.

Por último, cabe destacar que los procesos de deposición utilizados se han realizado con una velocidad de deposición relativamente baja, entre 1 y 2,5 Å/s, aspecto que permite un mayor control sobre las características finales de la película.

3.4.3. Deposición química de vapor

La deposición química de vapor (CVD, del inglés *Chemical Vapour Deposition*) es otra técnica de deposición de películas delgadas. En este trabajo, solamente ha sido utilizada en uno de los procesos de fabricación desarrollados durante la estancia del autor en el MIT, para depositar películas de Si amorfo. El equipo utilizado, de la casa STS como el de la Figura 3.6, consta de una cámara de alto vacío con un preciso control de entrada y salida de gases, en la que se introduce el precursor volátil SiH_4 , y en la que se desarrolla una reacción de reducción química que requiere un aporte energético intenso, que en este caso proporciona el plasma que se genera en la cámara [62]. Controlando la presión de la cámara, la temperatura de los gases y del sustrato, el flujo de gases, la potencia de radiofrecuencia (RF) y el tiempo de deposición, puede ajustarse el espesor de la película depositada.



Figura 3.6. Fotografía de un equipo de CVD similar al utilizado en este trabajo

3.5. LITOGRAFÍA POR INTERFERENCIA LÁSER – LIL

La interferencia es un fenómeno en el que dos o más ondas de cualquier tipo se superponen para formar una onda resultante de mayor o menor amplitud. Thomas Young consiguió interferencia de luz proveniente de unas llamas en 1801, experimento con el cual demostró la naturaleza ondulatoria de la luz [60].

Hoy en día, los láseres son fuentes de luz monocromáticas de gran intensidad. Si se hace incidir un haz láser en dos orificios muy próximos, los haces difractados se superponen, apareciendo unas bandas brillantes y oscuras en la región de superposición. En esta zona se produce la interferencia de los dos haces que se propagan desde los orificios, las zonas brillantes se deben a interferencia constructiva, y las oscuras a interferencia destructiva.

En el campo de la microfabricación se utiliza la interferencia como un medio para fabricar patrones ordenados con un gran control sobre sus dimensiones. El periodo (p) de un patrón de interferencia, es decir, la separación entre las bandas brillantes de éste cuando se crea al interferir dos haces provenientes de la misma fuente láser de longitud de onda λ , se puede obtener mediante la ecuación 1, cuando estos haces inciden de forma simétrica en la muestra con un ángulo θ [9][10]:

$$p = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Este tipo de fenómeno se puede conseguir de diversas formas, destacando dos montajes (ambos utilizados en esta tesis) para la litografía por interferencia láser (LIL) utilizada en micro y nanofabricación: montaje *Lloyd's Mirror* (LLM) y montaje *Mach-Zehnder* (MZ). En ambos casos, la onda estacionaria creada en la región de interferencia queda grabada en un material foto-sensible, en las películas de PR en el caso de este trabajo. Para que la resolución de este grabado sea correcta la interferencia debe tener alto contraste, y esto puede conseguirse cumpliendo tres requerimientos: las intensidades de ambos haces tienen que ser iguales entre sí; su fase debe ser independiente del tiempo; y tienen que tener polarización en modo transversal eléctrico (TE) independientemente del ángulo de incidencia [11].

La LIL en este trabajo se realiza con un láser ultravioleta de Helio-Cadmio (He-Cd), modelo IK3501R-G de *Kimmon Koha Co., Ltd.*, con el que pueden conseguirse los tres requerimientos recién descritos y cuyas especificaciones son las siguientes:

- Longitud de onda $\lambda = 325,0$ nm.
- Potencia nominal 50 mW.
- Longitud de coherencia 30 cm.
- Luz polarizada linealmente con razón de 500:1.
- Estructura modo TEM₀₀, es decir, la intensidad del haz tiene distribución gaussiana.
- Haz de diámetro 1,2 mm y divergencia 0,5 mrad.

Este láser es la fuente de luz que se utiliza para crear el patrón de interferencia que quedará grabado en la PR. Para ello, en la mayoría del trabajo realizado para esta tesis doctoral se utiliza un sistema de interferometría en configuración de espejo de Lloyd, que llamamos por su término en inglés *Lloyd's mirror* (LLM), y que se presenta esquematizado en la Figura 3.7 y fotografiado en la Figura 3.8. El haz láser se dirige hacia la muestra a exponer mediante un juego de espejos y se hace pasar por un filtro espacial compuesto por una lente y un pequeño agujero llamado *pinhole*. En este filtro espacial, la lente se encarga de expandir el haz para que éste tenga un diámetro suficientemente grande para iluminar la zona donde se colocará la muestra a exponer, situada a 2 m aproximadamente, y el *pinhole* reduce el ruido de dicho haz para que éste no empeore la calidad de la interferencia.

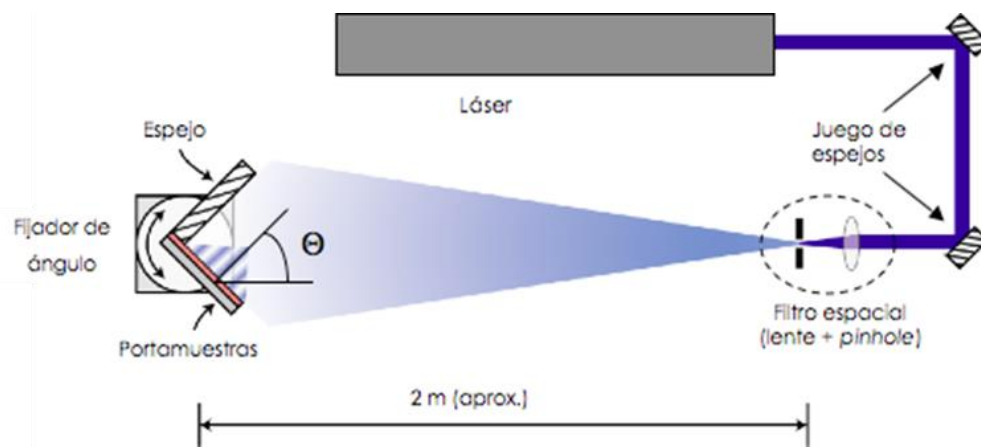


Figura 3.7. Sistema de interferometría *Lloyd's mirror* [10]

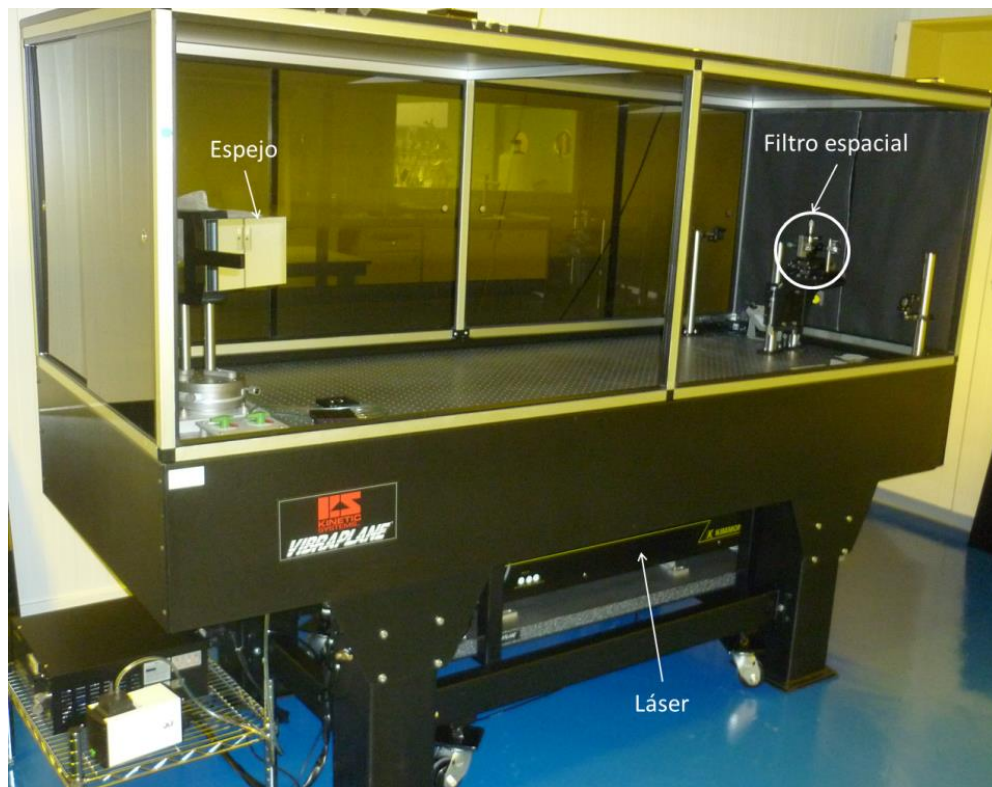


Figura 3.8. Fotografía de uno de los *Lloyd's mirrors* utilizados en este trabajo

El sustrato con la película de PR se fija al porta-muestras por medio de vacío. Este porta-muestras se coloca formando 90° con un espejo que tiene una reflectividad cercana al 100%. De este modo, la luz que recibe el sustrato viene por dos caminos distintos con ángulos simétricos: el haz incidente directamente desde el filtro espacial y el haz que llega al espejo, se refleja, e incide también en el sustrato. Esto hace que incidan sobre el sustrato dos haces que cumplen perfectamente con los requerimientos explicados anteriormente para que se forme una onda estacionaria de alto contraste (véase Figura 3.9, [63]).

Según la Ecuación 1 el periodo de esta onda estacionaria depende de la λ de los haces incidentes, que viene dada por el láser utilizado (325 nm), y del ángulo de incidencia. Este ángulo, como puede verse en la Figura 3.7, puede modificarse fácilmente en este sistema haciendo girar conjuntamente el montaje de espejo y porta-muestras. Esto supone una de las principales ventajas de un LLM, ya que permite grabar patrones en películas de PR con una gran versatilidad en sus periodos. Dado que el término $\sin\theta$ está siempre entre 0 y 1 el mínimo periodo teórico que se puede lograr es $\lambda/2$, es decir, 162,5 nm. En la práctica se han fabricado patrones desde 170 nm hasta varios μm [10].

Otro sistema de LIL utilizado durante la estancia en el laboratorio de nanoestructuras (NSL) del MIT es el denominado Mach-Zehnder (MZ), que trabaja con un láser de las mismas características que el utilizado en el LLM. En este caso, el haz del láser es dirigido mediante espejos hasta un divisor donde es dividido en dos haces con una intensidad correspondiente a la mitad del original (véase Figura 3.10). Estos haces son dirigidos cada uno hasta un filtro espacial como el del LLM, situados de forma que la dirección de propagación de cada haz forme un ángulo simétrico con el eje normal al sustrato, fijado al sistema por medio de vacío. Así, igual que sucede en el LLM, inciden sobre el sustrato dos haces coherentes entre sí que interfieren formando una onda estacionaria (véase de nuevo la Figura 3.9). Este sistema tiene también un sensor y un corrector de desfases que hace que el patrón de interferencia sea estable frente a agentes externos como vibraciones, turbulencias de aire, etc. [9][10].

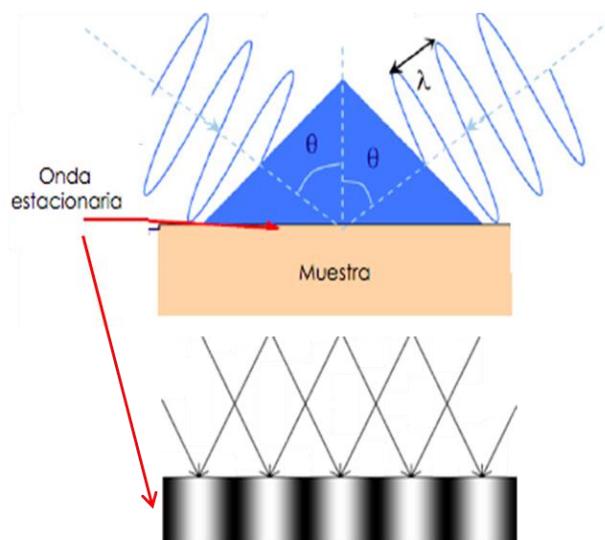


Figura 3.9. Esquema de la formación de la onda estacionaria de interferencia [63]

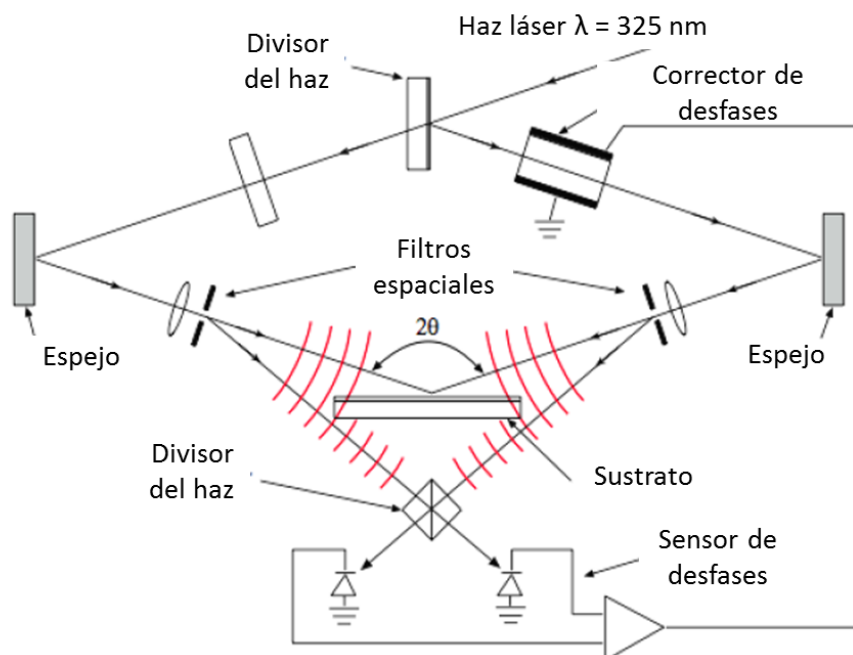


Figura 3.10. Esquema del sistema de LIL Mach-Zehnder utilizado

Un sistema MZ tiene la ventaja frente al LLM de que puede iluminar un área mayor ya que ésta no depende del tamaño de un espejo. Además, se aprovecha todo el *spot* del láser para la interferencia mientras que en un LLM solamente la mitad del mismo. Sin embargo, pierde la versatilidad del LLM para cambiar fácilmente el periodo de la onda estacionaria, ya que para variar el ángulo de incidencia sobre el sustrato, es necesario re-estructurar el sistema de espejos que guían los haces hacia el sustrato, además de las columnas que soportan los filtros espaciales.

Sea cual sea la forma de crear el patrón de interferencia, el objetivo en la LIL es siempre grabarlo en una película de PR. Como se ha descrito en el apartado 3.2, las PR se vuelven solubles o insolubles a un revelador cuando se exponen a luz, según si son positivas o negativas. Así, cuando se ilumina una película de PR con una de estas ondas estacionarias generadas por interferencia, ésta queda grabada en la PR con forma de un patrón de líneas. Además, si se ilumina dicha película en dos exposiciones girando el sustrato 90° entre ellas, queda grabado en la PR un patrón con retícula cuadrada, que después del revelado estará formado por pilares si se utiliza una PR positiva o por agujeros si se utiliza una negativa. Esta retícula puede conseguirse también con distribución triangular si se gira la muestra un ángulo distinto de 90° entre las exposiciones, siendo triangular equilátera si este ángulo es 60°.

El tamaño de las líneas, pilares o agujeros conseguidos después de revelar la PR depende de la dosis de exposición en el LLM o el MZ, de los diferentes horneados a los que se somete a la PR y del propio proceso de revelado. Como norma general, se fijan los parámetros de los horneados y el revelado y se modifican estas dimensiones a través de la dosis de exposición. Se define la dosis de exposición como la energía lumínica que llega a la muestra con la película de PR por unidad de superficie, y se

mide en J/cm^2 . Para calcular esta dosis de exposición se dispone de un detector de la marca *Newport*, modelo 818-UV, con el que puede medirse la potencia lumínica que llega a la zona donde se coloca el sustrato con la PR. Multiplicando esta potencia por el tiempo que dura la exposición, se calcula la dosis de exposición. La dosis total que recibe la PR depende también del ángulo de incidencia y del coeficiente de absorción de la misma, pero la dosis de exposición es un parámetro relativo que permite ver variaciones en las dimensiones de los motivos.

3.6. TRANSFERENCIA DE PATRÓN

No siempre el resultado deseado es un patrón en PR. Por ello, una vez creado este patrón según lo explicado en el apartado anterior, se transfiere a través de las diferentes capas siguientes hasta el sustrato. La naturaleza de esta transferencia depende de la naturaleza de las capas donde transfiere el patrón inicial y de la nanoestructura final que se desea obtener. Existen varias técnicas de transferencia de patrón, y en los procesos de fabricación desarrollados en este trabajo se han utilizado tres de ellas: grabado por iones reactivos (RIE), procesos *lift-off* y ataques húmedos.

3.6.1. Grabado por iones reactivos – RIE

Para realizar una transferencia a través de un grabado por iones reactivos, que llamamos RIE del inglés *Reactive Ion Etching*, se introduce el sustrato con el patrón a transferir en una cámara de alto vacío donde se forma un plasma de un determinado gas (véase Figura 3.11). El plasma se genera por RF a través de dos electrodos y el sustrato se coloca en contacto con el electrodo donde se aplica un campo eléctrico a 13,56 MHz. Dicho plasma está formado por radicales, iones, electrones y moléculas de un gas o mezcla de gases que se elige en función del material que se desea grabar y el utilizado como máscara. Los iones y electrones son acelerados hacia el sustrato bombardeando la superficie del mismo.

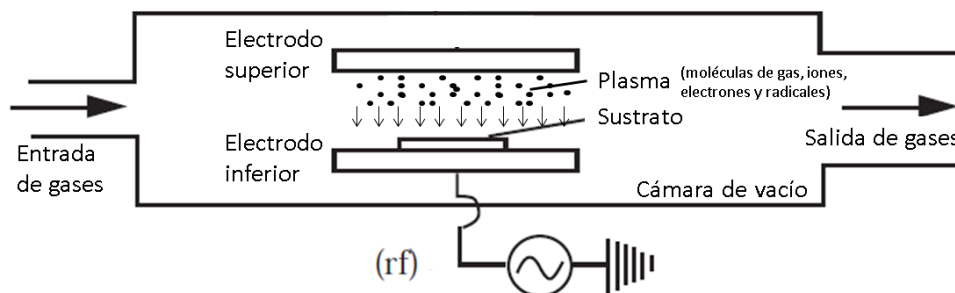


Figura 3.11. Esquema de una cámara de vacío donde se realizan los procesos RIE [9]

Un ataque por RIE tiene una componente química y otra física. La componente química, como en otras técnicas basadas en plasma, elimina el material grabado de la superficie en forma de compuesto volátil gaseoso. Por otro lado, la componente física se denomina *sputtering* y se basa en los choques de los iones contra la superficie,

transmitiéndole parte de la energía que tienen. Si esta energía es varias veces superior a la energía de unión de los enlaces atómicos del sólido, el ion puede arrancar átomos de la superficie produciéndose el grabado por *sputtering* [9][15].

Los principales parámetros a tener en cuenta durante un proceso RIE son cuatro: la direccionalidad, la pasivación, la velocidad de grabado y la selectividad [9][15].

La direccionalidad se refiere a la anisotropía en el grabado, ya que generalmente se persigue realizar un grabado perpendicular al plano del sustrato, consiguiéndose esto mediante la aceleración de los iones hacia el sustrato. Sin embargo, algunos átomos que participan en el proceso son capaces de grabar superficies sin necesidad de esta aceleración por lo que pueden transferir el patrón también isotrópicamente. Normalmente se busca que este grabado isotrópico sea lo menor posible y esto puede conseguirse mediante la pasivación de la superficie.

La pasivación se refiere a una película polimérica muy delgada que puede crearse durante determinados procesos RIE según la naturaleza de los gases y materiales utilizados, y que se deposita en las superficies de la nanoestructura. Para que esta pasivación ayude a la direccionalidad de la transferencia es necesario que se deposite solamente en las paredes laterales de la nanoestructura para que evite el ataque isotrópico. La pasivación de las superficies horizontales del sustrato a grabar puede evitarse mediante el propio *sputtering* del proceso RIE. Esta pasivación puede utilizarse también para conseguir transferencias de patrones con otras formas, como por ejemplo para fabricar las nanoestructuras cónicas presentadas en el capítulo 5.

La velocidad de grabado, como su nombre indica, se refiere a la profundidad que se consigue grabar en un determinado proceso RIE por unidad de tiempo. Ésta depende de la naturaleza de los gases que forman el plasma y de las interacciones de los mismos con el material a grabar. Una vez seleccionado el gas o mezcla de gases para grabar un material, el parámetro que más directamente afecta a la velocidad de grabado es la potencia de RF, de forma que a mayor potencia mayor velocidad de grabado (véase sección 4.4.1).

Por último, la selectividad es la relación entre la velocidad de grabado del material de la superficie que se desea atacar con respecto a la velocidad de grabado del material utilizado como máscara. Esta selectividad depende principalmente de la naturaleza de los materiales implicados y del gas o mezcla de gases utilizados en el proceso RIE. El conocimiento de la selectividad entre el material que se desea grabar y diferentes materiales que puedan ejercer de máscara es importante para poder decidir qué material interesa utilizar como máscara en la transferencia del patrón. Para conseguir una correcta transferencia del patrón es mejor tener una selectividad elevada. Sin embargo, en ocasiones interesa que la máscara también sea atacada, como en el ejemplo de la fabricación de nanoestructuras cónicas que se presenta en el capítulo 5.

El equipo RIE utilizado en la mayoría de los experimentos es un Plasmalab80 Plus de la casa *Oxford Instruments* (véase Figura 3.12). En este sistema, los parámetros a tener en cuenta para controlar cada proceso de transferencia son:

- Gas: para este trabajo se ha utilizado oxígeno (O_2), tetrafluoruro de carbono (CF_4), hexafluoruro de azufre (SF_6), helio (He), trifluorometano (CHF_3) y bromuro de hidrógeno (HBr), este último utilizado en otro equipo RIE.
- Flujo de entrada de gas: puede variarse entre 1 y 100 sccm (*standard cubic centimeter per minute*).
- Presión en la cámara: el valor de presión utilizado principalmente en los procesos de fabricación desarrollados es 10 mTorr, si bien en ocasiones se ha variado este valor desde 5 hasta 50 mTorr.
- Potencia de RF: puede variar en el rango de 10 a 500 W.
- Tiempo de grabado: según el material a grabar y la profundidad deseada puede ir desde menos de 1 minuto hasta varias horas.
- Voltaje entre ambos electrodos: puede variar según la potencia RF utilizada desde unos pocos voltios hasta varias centenas. Este parámetro no puede definirse en este equipo sino que es un valor de lectura para el control del proceso.



Figura 3.12. Fotografía del equipo RIE utilizado en la mayor parte de este trabajo

3.6.2. *Lift-off*

El *lift-off* es un proceso de transferencia de patrón por adición de un material, y se utiliza cuando el grabado de este material no es posible o cuando se desea la versión negativa de un patrón [9]. El proceso consta de dos etapas (véase Figura 3.13): primero se deposita el material sobre un patrón inicial en una película de sacrificio (generalmente PR); y a continuación se elimina este patrón de sacrificio con los restos de material que se han depositado encima del mismo, dejando sobre la superficie un patrón del material deseado que se corresponde con la versión negativa del patrón inicial.

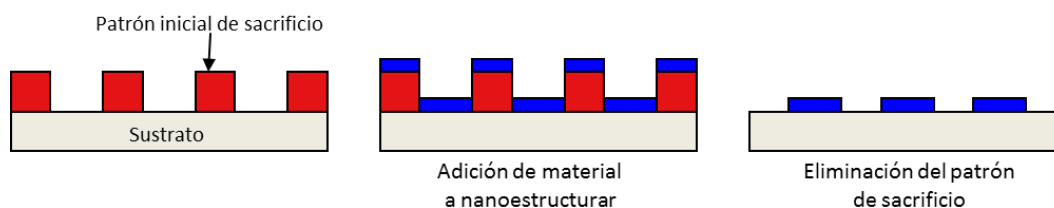


Figura 3.13. Esquema básico de un proceso de *lift-off*

El material depositado que forma el nuevo patrón puede ser cualquiera que pueda ser depositado por EBE (pueden utilizarse otras técnicas de deposición pero la EBE es la más común). En este trabajo se han realizado por *lift-off* principalmente nanoestructuras de oro para su uso como biosensores, y de cromo para su uso como máscara en la transferencia final.

También es necesario que dicho material aguante el proceso de eliminación del patrón de sacrificio, que generalmente se realiza con un disolvente orgánico. Sin embargo, esto no es posible en este caso debido a la gran resistencia del material utilizado (ARC) frente a estos disolventes, así que se utilizan disoluciones básicas o ácidas más fuertes, que además no atacan a los materiales depositados en este caso (Au y Cr). En concreto, para la mayoría de los procesos realizados se ha utilizado una disolución llamada SC1 desarrollada por RCA [64], que está compuesta por amoníaco y peróxido de hidrógeno. El amoníaco y el peróxido de hidrógeno utilizados son soluciones acuosas concentradas al 30% y adquiridas ambas en la casa *Panreac*. En ocasiones también se utiliza una disolución llamada piraña que se compone de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. El ácido sulfúrico utilizado está concentrado al 98% y se adquiere también de la casa *Panreac*.

3.6.3. Ataques húmedos

Otras formas de transferir el patrón que se han utilizado puntualmente en alguno de los procesos de fabricación presentados son los llamados ataques húmedos. Estos ataques consisten en sumergir una muestra con un patrón en una disolución que ataque al material donde se desea transferir la nanoestructura, pero no al material utilizado como máscara. La principal característica de esta forma de transferencia de patrón es que el ataque es generalmente isotrópico, es decir, la velocidad de grabado es la misma en todas las direcciones por lo que no suelen conseguirse transferencias direccionales [9]. En este trabajo el ataque húmedo más utilizado no ha sido para transferir un patrón sino para eliminar el cromo restante una vez ha sido utilizado éste como máscara en una transferencia por RIE. Para ello, se utiliza una disolución comercial llamada *Cr etchant*, adquirida en la casa *Sigma-Aldrich*, y compuesta por ácido nítrico y por nitrato de amonio y cerio. Este compuesto también se utiliza en uno de los procesos de fabricación sobre sustratos no pulidos, presentado en la sección 5.3.4, para transferir un patrón de agujeros de ARC a una película delgada de Cr.

Existen casos en los que se puede transferir un patrón anisotrópicamente por medio de un ataque húmedo. Un ejemplo es el ataque de Si cristalino por medio de hidróxido de potasio (KOH). La velocidad de grabado de Si por medio de KOH en la dirección cristalina $\langle 100 \rangle$ puede ser varios órdenes de magnitud mayor que la velocidad de grabado en la dirección $\langle 111 \rangle$. Así, pueden conseguirse por ejemplo nanoestructuras con forma de pirámides invertidas de base cuadrada en las obleas de Si utilizadas en este trabajo por medio de un ataque húmedo de KOH [65].

3.7. CARACTERIZACIÓN

3.7.1. Microscopio electrónico de barrido – SEM

Un microscopio electrónico de barrido (SEM según sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) es aquél que utiliza un haz muy concentrado de electrones en lugar de luz para formar una imagen. El haz barre la superficie de la muestra a explorar punto por punto, y cada punto leído corresponde a un pixel en la salida de la imagen en el monitor de un ordenador [66].

El haz de electrones se emite desde un cátodo con un voltaje de 5 kV entre dicho cátodo y un ánodo. El tamaño del *spot* de haz es demasiado grande en este punto (entre 10 y 50 μm) para producir la forma de la imagen, por lo que la sección del haz se desmagnifica mediante un sistema de lentes y objetivos y se concentra sobre la superficie de la muestra a inspeccionar. Con esto se consigue un tamaño de *spot* entre 5 y 10 nm, que es suficientemente pequeño como para conseguir una buena relación entre la señal y el ruido [66]. Los objetivos tienen una amplia variación de distancia focal que permite utilizar grandes distancias de trabajo entre el foco y la muestra. En la Figura 3.14.a puede verse un esquema de la columna de un SEM.

Los electrones que inciden sobre la muestra se denominan electrones primarios y tienen una energía de entre 0,1 y 30 keV. La incidencia de este haz de electrones sobre la muestra excita los átomos del material y produce la aparición o emisión de: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, electrones *Auger*, electrones transmitidos, electrones dispersados elásticamente, electrones dispersados inelásticamente, rayos x y cátodo-luminiscencia (luz visible). En la Figura 3.14.b puede verse esta división de las señales. Algunas de estas señales son recogidas por una serie de detectores para proporcionar la imagen de salida.

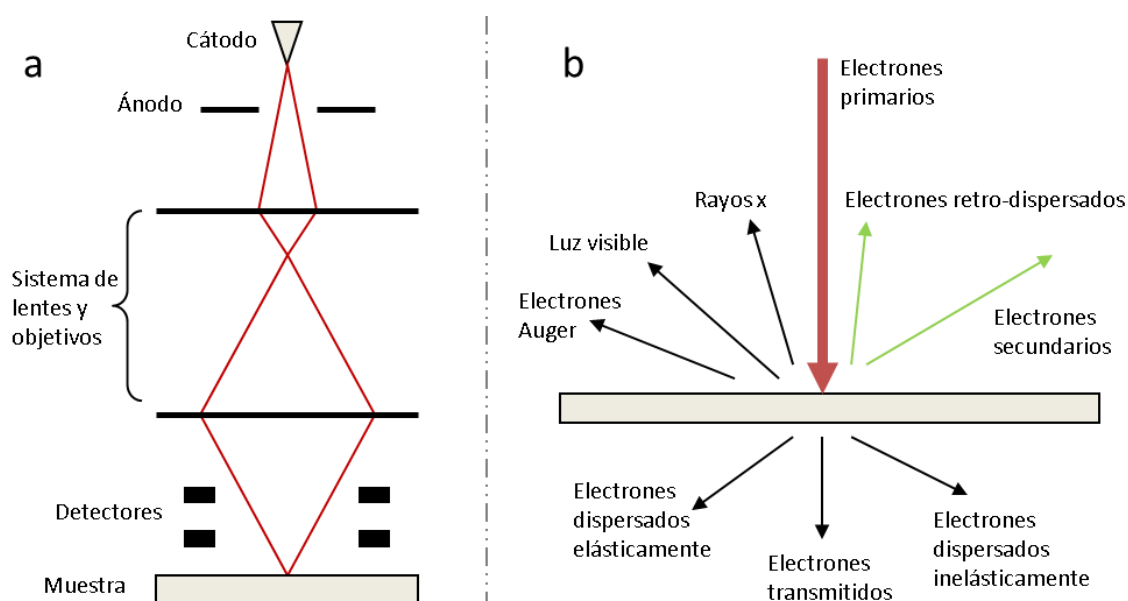


Figura 3.14. a) esquema del interior de la columna de un SEM; b) señales que aparecen en la muestra al incidir un haz de electrones sobre ella

En la Figura 3.14.b aparecen en verde los electrones que se utilizan en este trabajo para generar imágenes: los secundarios y los retro-dispersados. Los electrones secundarios son los electrones extraídos de la muestra por las interacciones inelásticas entre los átomos de la muestra y el haz incidente, se originan a unos pocos nm de la superficie de la muestra y poseen una energía menor de 50 eV. Estos electrones se recogen en un detector *Everhart-Thornley* que es un sistema formado por un centellador (término inglés, *scintillator*) y un foto-multiplicador. Son atraídos hacia una rejilla cargada eléctricamente con 400 V y acelerados hacia el centellador (material luminiscente), que está cargado con 2 kV. Los electrones secundarios acelerados son suficientemente energéticos para que el centellador emita flases de luz que pasan por el foto-multiplicador [66]. Esta señal amplificada se muestra en una pantalla como una distribución bidimensional de intensidad y puede ser fotografiada o grabada en vídeo. La señal que se obtiene de estos electrones por el detector da una información topográfica. Por ello, se utilizan estos electrones para caracterizar morfológicamente la superficie de las muestras que se introducen en el microscopio y esta caracterización es precisamente la más necesaria en este trabajo, por lo que la señal de los electrones secundarios es la más utilizada en las inspecciones de las nanoestructuras realizadas.

Los electrones retro-dispersados proceden del haz incidente de electrones, que se refleja después de unas interacciones elásticas con los átomos de la muestra, emergiendo de la misma con una energía superior a 50 eV. La intensidad de esta señal, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material que forma la muestra, de modo que a mayor número atómico mayor intensidad, por lo que las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas con mayor número atómico. Los electrones retro-dispersados emergen de la muestra con un ángulo sólido pequeño respecto a la normal de ésta. Por ello se utiliza un detector con forma de aro, colocado concéntrico al haz de electrones incidente de forma que se maximice la detección en dicho ángulo sólido. Este detector también consta de un centellador que crea las señales de luz con el contraste proveniente de materiales con distintos números atómicos.

El SEM ha sido la principal herramienta de caracterización durante el desarrollo de todos los procesos de fabricación de nanoestructuras presentados. Cuando se están desarrollando estos procesos de fabricación, la muestra es inspeccionada morfológicamente prácticamente después de cada paso realizado, por pequeño que sea, para comprobar los resultados obtenidos y poder seguir adelante con la fabricación. El SEM más utilizado en este trabajo es el perteneciente a FideNa/Cemitec, de la casa *Carl Zeiss* modelo *UltraPlus*, que tiene la característica de emisión de campo (FE-SEM) para conseguir un *spot* más pequeño y obtener así una resolución mucho mayor que la de un SEM convencional, siendo la resolución nominal del FE-SEM utilizado de 1 nm. También se ha utilizado durante la estancia en MIT otro SEM

también de la casa *Carl Zeiss* pero modelo 982, perteneciente al NSL. La Figura 3.15 muestra dos fotografías de ambos microscopios.



Figura 3.15. Fotografías del SEM utilizado en el NSL del MIT (izquierda) y el FE-SEM utilizado en el laboratorio de FideNa/Cemitec (derecha)

3.7.2. Microscopio de fuerza atómica

En un microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*), una aguja muy afilada barre la superficie de una muestra línea por línea recorriendo la topología de la misma. En la mayoría de estos equipos, la aguja está situada en el extremo de un voladizo elástico que llamamos con su nombre inglés *cantilever*. Toda elevación o depresión en la superficie de la muestra provoca un movimiento de subida o bajada en la aguja que flexiona el *cantilever*. Estos movimientos se recogen mediante un láser que se refleja en el extremo de dicho *cantilever* [66].



Figura 3.16. Fotografía de un AFM como el utilizado en este trabajo

El AFM *Innova* de *Veeco* como el que muestra la Figura 3.16, perteneciente a la UPNa, se ha utilizado puntualmente en este trabajo por un lado para obtener información a través de imágenes sobre la topografía de una superficie; y por otro, para la caracterización de espesores de películas antes de disponer de otros equipos específicos para tal propósito, como el elipsómetro o el perfilómetro explicados a continuación.

3.7.3. Elipsómetro

Un elipsómetro es un equipo capaz de caracterizar películas delgadas de materiales que son transparentes frente a la longitud de onda del láser con el que opera. A grandes rasgos, el equipo funciona proyectando un haz láser sobre un sustrato opaco donde se ha depositado la película a caracterizar y recogiendo la reflexión producida por la muestra a través de un detector para analizar los cambios en la polarización de la luz. Estos cambios dependen principalmente de los espesores de las películas depositadas sobre el sustrato y del índice de refracción de cada una de estas películas y del propio sustrato. Poniendo el ejemplo simple de una sola película depositada en un sustrato y suponiendo conocido el índice de refracción del sustrato, sabiendo el índice de refracción del material depositado el equipo proporciona el espesor que tiene la película y viceversa.



Figura 3.17. Elipsómetro similar al del NSL del MIT

Este equipo ha sido utilizado en el NSL del MIT (véase Figura 3.17) para medir los espesores de las películas de ARC y PR depositadas. El índice de refracción de estos materiales es conocido ya que es información proporcionada por el fabricante, así que depositando películas por *spin coating* sobre obleas de Si, cuyo índice de refracción también es conocido, el equipo mide el espesor de dichas películas.

3.7.4. Perfilómetro

El perfilómetro utilizado en este trabajo es el perteneciente al laboratorio de FideNa/Cemitec, modelo *DektakXT* de la casa *Bruker*, cuya fotografía se muestra en la

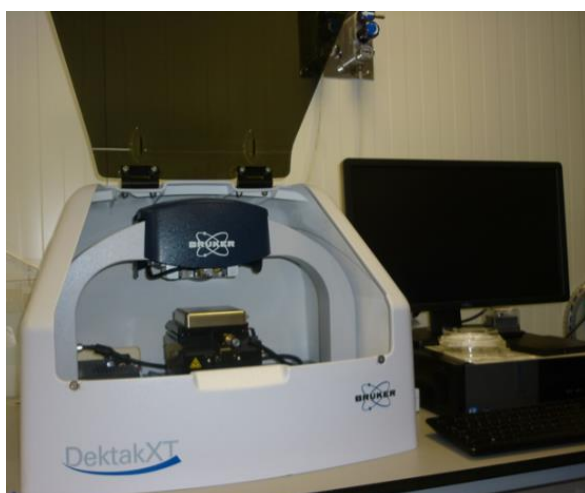


Figura 3.18. Fotografía del perfilómetro utilizado en este trabajo

Figura 3.18. Es un equipo diseñado para medir alturas de escalones de películas delgadas y no tan delgadas (desde pocos nm hasta cientos de μm), es decir, capaz de medir el espesor de estas películas. Además, el equipo puede también caracterizar la topografía y ondulación de una superficie, proporcionando medidas de rugosidad en el rango nanométrico.

El sistema es similar al AFM introducido en el apartado 3.7.2 pero con mucha menor resolución horizontal. Toma

medidas electro-mecánicamente de una superficie moviendo una aguja con punta de diamante sobre dicha superficie. Este movimiento lo programa el usuario seleccionando la longitud de dicho movimiento, su velocidad y la fuerza aplicada por la aguja sobre la superficie. La aguja está unida a un transformador que produce y procesa diferentes señales eléctricas correspondientes con variaciones en la superficie. A continuación, estas señales se convierten a un formato digital quedando almacenadas para su visión y análisis.

Una vez escaneada la superficie por la aguja y tratados los datos obtenidos por el programa del equipo, éste da valores de diferentes parámetros como pueden ser: la rugosidad media (R_a), la rugosidad RMS (R_q), la curtosis (R_{ku}) o apuntamiento de las medidas, el pico más alto detectado (R_p), el valle más profundo detectado (R_v), la máxima distancia entre un pico y un valle (R_t) o la asimetría (R_{sk}). También puede proporcionar la diferencia de alturas entre dos puntos o líneas. De este modo, si se escanean dos superficies horizontales siendo una la superficie del sustrato y otra la superficie de una película depositada sobre éste, puede conocerse el espesor de dicha película. La Figura 3.19 muestra un ejemplo del gráfico obtenido en el escaneo de un escalón con el que se puede medir el desnivel de este escalón, es decir, el espesor de película. El eje horizontal corresponde con el desplazamiento de la aguja y el vertical es la cota de cada punto escaneado. Con las franjas verde y roja se logra conseguir una media de las cotas de cada superficie y la medida del escalón se realiza con la diferencia de estas cotas.

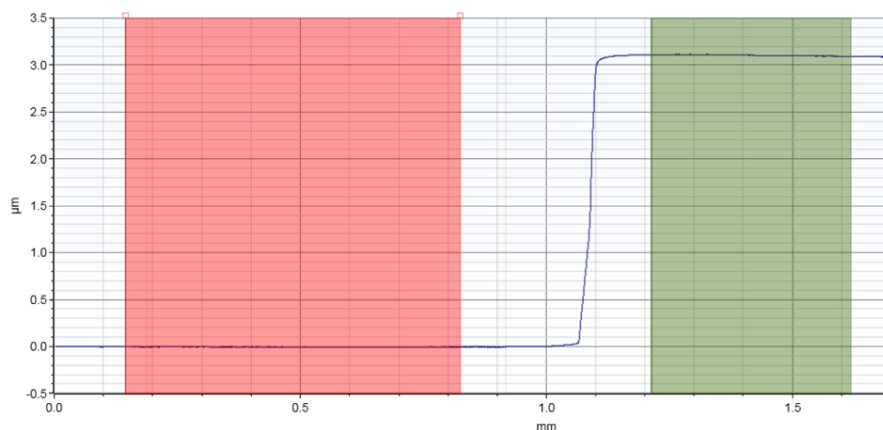


Figura 3.19. Gráfico proporcionado por el perfilómetro para la medida de un espesor de película de SiO_x depositada por EBE. El equipo da una medida en este caso de $3,1 \mu\text{m}$

3.7.5. Espectrofotómetro

La espectrofotometría se trata de una caracterización cuantitativa de las propiedades de reflexión o transmisión de un material en función de la longitud de onda, cubriendo ésta el espectro de la luz visible, el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. Así, un espectrofotómetro consta de un fotómetro capaz de medir la intensidad que le llega en función de la longitud de onda de la luz que emite una fuente. Se utiliza

normalmente para medir la reflectancia o transmitancia de disoluciones, gases o sólidos transparentes u opacos [67].

Comúnmente en los espectrofotómetros, la luz con la que se ilumina la muestra a caracterizar tiene un ángulo de incidencia próximo a la normal. De igual modo, la luz que recogen los detectores suele ser la proveniente de la muestra a un determinado ángulo, también próximo a la normal. Si se quiere obtener información sobre la luz reflejada de una superficie en todos los ángulos, puede utilizarse un accesorio para espectrofotómetro llamado esfera integradora. Una esfera integradora consta de un espacio cerrado con forma esférica cuya pared interior está recubierta con un material difuso. Este material hace que la luz proveniente de cualquier punto de la superficie interior sea reflejada de manera uniforme al resto de puntos. De este modo, colocando un detector en un punto de la esfera y la superficie a caracterizar en otra donde se incide un haz proveniente de la fuente, puede recogerse la reflectancia total de dicha superficie, es decir, la reflectancia proveniente de todos los ángulos.

En el transcurso de esta tesis doctoral, con el objetivo de caracterizar la respuesta óptica que presentan las nanoestructuras fabricadas, se han utilizado tres espectrofotómetros diferentes:

- Espectrofotómetro marca *Shimadzu* modelo *UV-1800*, perteneciente al laboratorio de FideNa/Cemitec, con un rango espectral de medida de 190 a 1.100 nm (Figura 3.20.a).
- Espectrofotómetro marca *Jasco* modelo *V-670*, también perteneciente al laboratorio de FideNa/Cemitec, con un rango espectral de medida de hasta 2.000 nm (Figura 3.20.b). Este equipo además tiene una esfera integradora como accesorio, también de la marca *Jasco* y modelo *ISN-723*.
- Por último, también se realizaron caracterizaciones de muestras fabricadas durante la estancia en MIT con el espectrofotómetro *Cary 500i UV-Vis-NIR Dual-Beam*, con un rango espectral de medida de 185 a 1.750 nm.

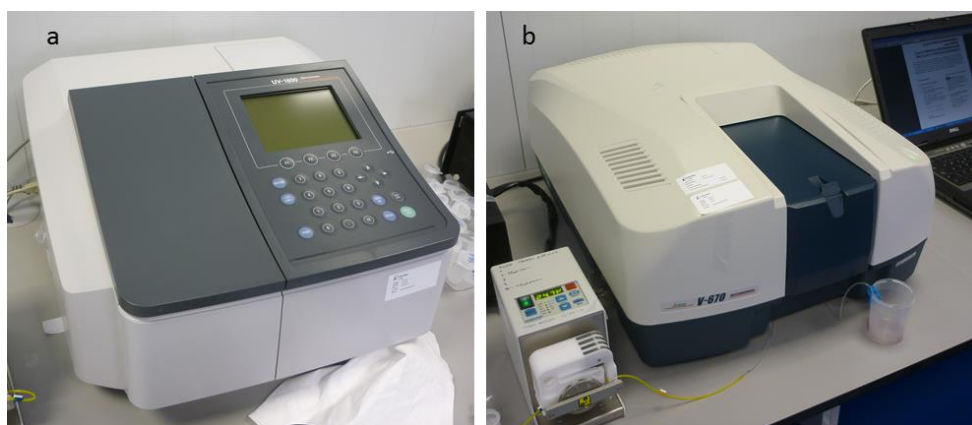


Figura 3.20. Fotografías de dos de los espectrofotómetros utilizados en este trabajo: a) *Shimadzu UV-1800*; b) *Jasco V-670*

4. ASPECTOS GENERALES DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

4.1. INTRODUCCIÓN

Todos los procesos de fabricación de nanoestructuras desarrollados en la presente tesis doctoral tienen en común tres etapas generales: preparación del *stack*, formación del patrón mediante LIL y transferencia de este patrón al material a nanoestructurar. En este capítulo se presenta una descripción detallada de estas tres etapas. Como durante el transcurso del trabajo ha sido necesaria la optimización y/o caracterización de los principales parámetros que afectan a estas procesos, dentro de cada apartado se incluyen los resultados más relevantes de estas optimizaciones.

4.2. PREPARACIÓN DEL STACK

Llamamos *stack* al conjunto de capas que se depositan sobre el sustrato donde se desea fabricar la nanoestructura, y que suponen el punto de partida de esta fabricación. El número de capas que forman este *stack*, así como la naturaleza y espesor de las mismas depende del tipo de nanoestructura buscado. De este modo, para un correcto diseño del *stack* es necesario en este punto conocer entre otras cosas: la forma del patrón que se desea fabricar para elegir una PR positiva o negativa; el material que se utilizará como máscara para el grabado de los diferentes materiales; y el periodo del patrón deseado para calcular el espesor de ARC, entendiendo como periodo la distancia entre dos puntos equivalentes y contiguos del patrón.

A pesar de que el *stack* necesario puede variar en función de la nanoestructura a fabricar, existen tres capas que son comunes en todos los procesos de fabricación. Estas tres capas siempre formarán la parte superior, y en algunos de los procesos, el *stack* estará formado únicamente por esta tri-capa que se muestra en la Figura 4.1, y

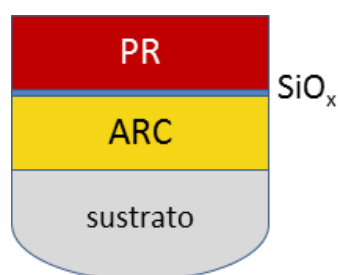


Figura 4.1. Esquema del *stack* con la tri-capa necesaria en todos los procesos

que está compuesta por el ARC, una película delgada de 20 nm de espesor de SiO_x y la película de PR cuyo espesor y está en torno a los 200 nm.

La película intermedia de 20 nm de SiO_x tiene como función mejorar la transferencia del patrón inicial creado en la PR al ARC [68]. Esta película, así como otras películas metálicas y otras inter-capas de SiO_x , se depositan por EBE (véase 3.4.2). Mediante el uso del AFM primero y del perfilómetro después, se realizó una caracterización de deposiciones de diferentes materiales, principalmente de SiO_x , Cr y Au, calibrando así el equipo. De este modo, se ajustaron los parámetros de cada evaporación para conseguir un control óptimo sobre el espesor de las películas depositadas.

En cuanto a las películas poliméricas, es decir, el ARC, la PR y otras que son necesarias en algunos procesos, se depositan por *spin coating*. Algunos fabricantes proporcionan en las hojas de especificaciones de los materiales unas curvas que relacionan el espesor de película con la velocidad de giro en el *spin coater* para diferentes

viscosidades. La Figura 4.2 muestra un ejemplo de una de estas gráficas [59]. Como ya se ha dicho en la sección 3.4.1, los parámetros más influyentes en el espesor de película son la velocidad de giro y la viscosidad del líquido. Sin embargo, otros parámetros como el tiempo de giro, la aceleración o las condiciones de curado pueden afectar también. Así, la forma de proceder en este trabajo ha sido fijar todos los parámetros de los procesos de *spin coating* y curado para cada compuesto, y variar la velocidad de giro para ajustar el espesor de película conseguido.

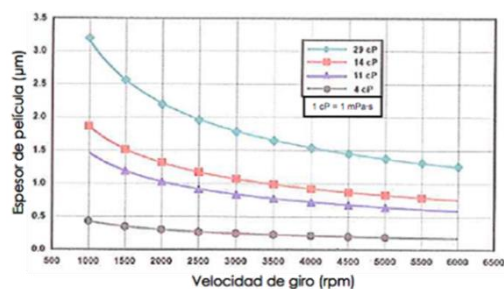


Figura 4.2. Gráfica de espesor de película frente a velocidad de giro proporcionada por fabricante

El espesor de película de las diferentes PR para la LIL utilizada en los procesos de fabricación presentados está siempre en torno a 200 nm. Así, una vez fijados el tiempo y aceleración de giro y la temperatura y tiempo de curado, se depositaron varias películas de las diferentes PR variando la velocidad de giro y se midió su espesor por medio de AFM y perfilómetro para elegir la velocidad de giro que proporciona un espesor de 200 nm.

En el caso del ARC, como se ha explicado en la sección 3.3, el espesor es diferente en cada proceso de fabricación ya que depende del periodo de la nanoestructura y del diseño del *stack*. Así, para tener cierta flexibilidad en la preparación de los *stacks*, se desarrolló una herramienta para relacionar de manera rápida el espesor de película deseado con la velocidad de giro que habría que seleccionar en el *spin coater*. Para ello, se depositaron varias películas de XHRiC-16 con diferentes velocidades de giro, se midieron sus espesores por medio del elipsómetro, el AFM y el perfilómetro y se plasmaron en la gráfica que muestra la Figura 4.3. En esta gráfica se presentan dos curvas: una con películas depositadas sobre obleas de Si de 10 cm de diámetro completas; y otra sobre trozos con un tamaño de aproximadamente 1/6 de estas obleas. Se observa cómo a igual velocidad de giro, un tamaño mayor del sustrato hace disminuir el espesor final de la película.

El ARC AZ Barli solamente se ha utilizado en un proceso de fabricación desarrollado en el NSL del MIT, y se utilizó la curva de espesor frente a velocidad de giro que ya tenían en el laboratorio.

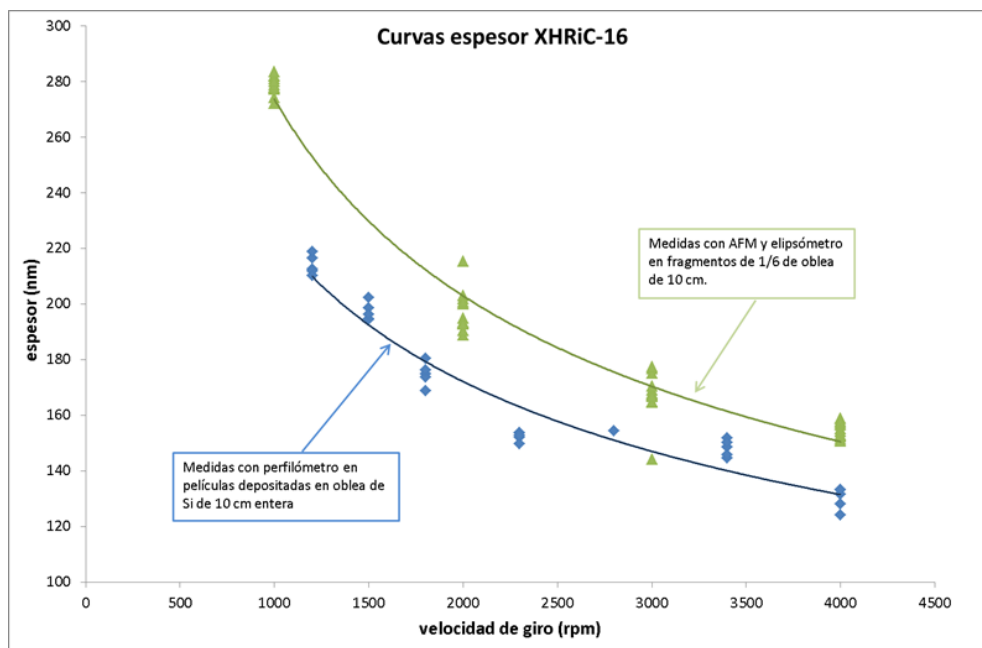


Figura 4.3. Gráfica de espesor de ARC XHRiC-16 frente a velocidad de giro en el *spin coater*

Con este trabajo de caracterización general sobre la formación de películas de diferentes materiales, se pueden definir unos pasos comunes para la preparación de un *stack* compuesto por la tri-capa común a todos los procesos de fabricación:

- Primero se deposita el ARC, cuyo espesor se calcula previamente a través del programa RGUI. Los parámetros de los procesos de *spin coating* y curado se recogen en la Tabla 1.
- A continuación se deposita la película de 20 nm SiO_x por medio de EBE, utilizando una energía del haz de electrones de 6 keV y una velocidad de deposición de 2 Å/s.
- Por último se deposita la película de PR. Los parámetros de los procesos de *spin coating* y curado se recogen en la Tabla 1.

	Material	Spin coating			Curado	
		Velocidad (rpm)	Tiempo (s)	Aceleración (rpm/s)	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
ARC	XHRiC-16	según espesor	60	1.000	200	90
	AZ Barli	según espesor	60	1.000	190	90
PR	PFI-88	4.000	60	1.000	100	60
	PS4	3.000	60	1.000	90	90
	iN027	1.800	60	1.000	90	90
	NR7	3.500	40	1.000	150	60

Tabla 1. Parámetros de *spin coating* y curado para los ARC y las PR utilizadas en este trabajo

4.3. FORMACIÓN DE PATRÓN MEDIANTE LIL

Todos los procesos de fabricación de nanoestructuras desarrollados en este trabajo tienen en común la forma de crear el patrón inicialmente. En los procesos desarrollados en FideNa/Cemitec se utiliza un *Lloyd's mirror* (LLM) mientras que en los desarrollados durante la estancia en MIT se utiliza un *Mach-Zehnder* (MZ), pero ambos sistemas utilizan el mismo principio para grabar el patrón en la película de PR, la interferencia láser (véase sección 3.5). A continuación se presentan algunas de las características de este proceso de litografía, junto con el trabajo de caracterización y optimización realizado en relación a éstas.

4.3.1. Influencia de la dosis de exposición

Como se adelantaba en la sección 3.5, una vez fijados los parámetros de los diferentes horneados a los que se somete la PR y del proceso de revelado, tanto la anchura de las líneas como el diámetro de los pilares o agujeros que forman el patrón puede modificarse mediante la variación de la dosis de exposición. Así, en una PR positiva, la anchura de las líneas o el diámetro de los pilares disminuye conforme se aumenta la dosis de exposición. Por otro lado, en una PR negativa, si se aumenta la dosis de exposición se consigue un aumento en la anchura de las líneas o una disminución en el diámetro de los agujeros. Se recuerda que la dosis de exposición es el producto de la potencia óptica en la zona de la muestra por el tiempo de exposición. En esta sección, siempre que se hable de variación de dosis de exposición, se considera que el resto de parámetros de horneados y revelado están fijados.

Todas las PR tienen una dosis mínima, normalmente diferente para cada una de ellas, por debajo de la cual no se forma un patrón [69]. En el caso de las PR positivas, las zonas que se iluminan por el patrón de interferencia tienen que recibir suficiente luz para que el compuesto foto-sensible actúe y se aumente suficientemente la solubilidad en estas zonas (véase sección 3.2). Si esto no sucede, la película de PR permanecerá sobre la muestra después del revelado sin que se obtenga ningún patrón. Por otro lado, el foto-ácido de las PR negativas químicamente amplificadas tiene que recibir también luz suficiente para catalizar en este caso la formación de uniones entre las cadenas poliméricas. Si esto no sucede, la PR seguirá siendo soluble después de la exposición y el horneado, y la película se disolverá durante el revelado desapareciendo por completo del sustrato sin formar el patrón.

Situándonos en el extremo opuesto, también existe generalmente una dosis de exposición máxima por encima de la cual no se conseguirá un correcto patrón en la película de PR. Así, en el caso de las PR positivas, pueden volverse solubles incluso las zonas que teóricamente no están recibiendo luz, disolviéndose en este caso toda la película de PR en el revelador. Por el contrario, en las PR negativas químicamente amplificadas, la formación de uniones entre las cadenas también sucede en las zonas

que en teoría no son expuestas, quedando sobre la muestra toda la película de PR después del revelado sin haberse formado el patrón. La Figura 4.4 muestra una micrografía en la que se observa una ondulación superficial en una película de PR. Esta ondulación se obtiene cuando la muestra recibe una dosis de exposición ligeramente inferior a la mínima en una PR positiva, o cuando la dosis es ligeramente superior a la máxima en el caso de una PR negativa.

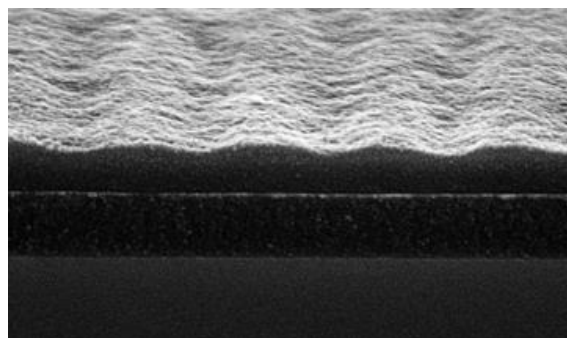


Figura 4.4. Ondulación que aparece en la película de una PR negativa que ha recibido una dosis de exposición superior a la máxima. El aspecto es similar al de una PR positiva que ha recibido una dosis inferior a la mínima

El tamaño de los motivos que se consiguen en la PR después del revelado puede ajustarse entre estas dosis mínima y máxima de exposición [69]. Los tamaños que se pueden conseguir en este rango dependen también de la PR utilizada y del periodo del patrón a grabar. Así, se ha estudiado en este trabajo la variación de los tamaños de los motivos que se consiguen en todas las PR utilizadas, para patrones de diferentes periodicidades y con unas condiciones de horneados y revelado determinadas. Esta variación se refleja en lo que denominamos curvas de dosis, que son gráficas que relacionan la dosis de exposición utilizada frente al tamaño del motivo obtenido. Estas curvas son de gran ayuda a la hora de comenzar un proceso de fabricación, ya que según las dimensiones que debe tener la nanoestructura final se elige la dosis de exposición apropiada. La Figura 4.5 recoge como ejemplo dos de estas curvas de dosis.

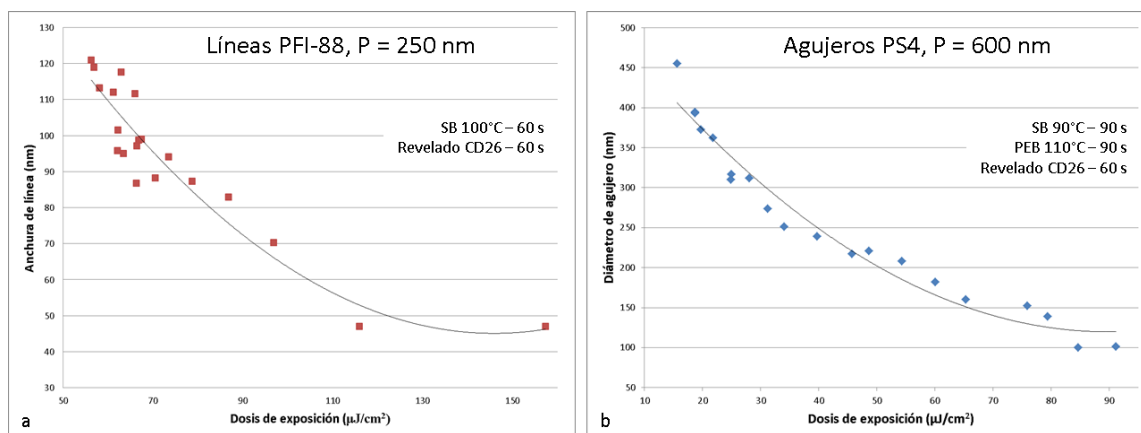


Figura 4.5. Curvas de dosis para: a) líneas de 250 nm de periodo en PR positiva PFI-88; b) agujeros de 600 nm de periodo en PR negativa PS4

4.3.2. Homogeneidad del patrón

Entre las características del láser utilizado en estos procesos de LIL (véase sección 3.5) está que la intensidad del haz tiene una distribución gaussiana en el plano perpendicular a la dirección de propagación. En el caso del LLM, el máximo de intensidad del *spot* se sitúa en el centro del conjunto de espejo y porta-muestras, de

tal forma que la densidad de potencia óptica es menor en las zonas de la muestra más alejadas del espejo, por lo que reciben una menor dosis de exposición [69]. Como se observa en la Figura 4.5, la pendiente de las curvas de dosis disminuye conforme aumenta la dosis de exposición. A efectos prácticos, esto se traduce en que variaciones en la dosis de exposición producen variaciones menores en el tamaño de los motivos si se utiliza una dosis de exposición elevada frente a cuando se utiliza una cercana a la mínima. Por ello, la homogeneidad en las dimensiones de los motivos de un patrón en un área de varios centímetros cuadrados viene determinada por la dosis de exposición utilizada y por la distribución gaussiana del *spot* del láser. Así, para obtener una buena homogeneidad en el patrón obtenido en áreas grandes siempre que sea posible se trabajará con dosis de exposición elevadas.

Por otro lado, con este objetivo de mejorar la homogeneidad en las dimensiones del patrón, se han estudiado varias alternativas para el montaje óptico del LLM para mejorar la homogeneidad de la distribución de la densidad de potencia óptica que recibe la muestra. Entre las alternativas barajadas destacan: aumentar la distancia que recorre el haz desde la salida del láser hasta el filtro espacial; aumentar la distancia que recorre el haz entre el filtro espacial y la muestra; y disminuir el diámetro del *pinhole*.

- *Prolongación de camino óptico antes de filtro espacial:*

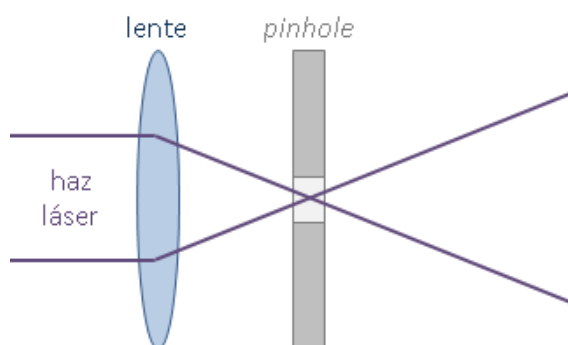


Figura 4.6. Esquema del filtro espacial en los sistemas LIL

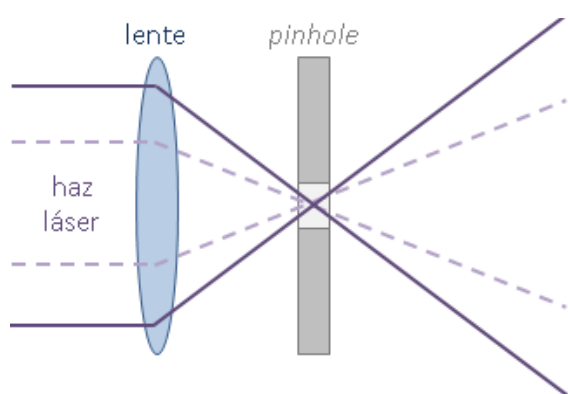


Figura 4.7. Esquema de lo que sucede si se aumenta el diámetro del haz láser a la entrada del filtro espacial

La Figura 4.6 muestra esquemáticamente el comportamiento del haz láser a su paso por el filtro espacial. El haz llega a la lente que lo enfoca en un punto situado a 11,54 mm, donde se sitúa el *pinhole*. El tamaño del *spot* va aumentando progresivamente a medida que se aleja del punto de foco.

El haz del láser tiene una divergencia de 0,5 mrad. Esto significa que el diámetro del haz va aumentando progresivamente a medida que recorre más distancia, de modo que si se prolonga el camino que recorre antes del filtro espacial, el diámetro del haz será mayor cuando llega a la lente. La Figura 4.7 esquematiza qué sucede en el filtro espacial con este aumento de diámetro. Se observa que si se aumenta el diámetro del haz antes de la lente, el tamaño del *spot* a una determinada distancia después del filtro espacial será mayor. De este modo, no

sólo se consigue iluminar áreas mayores, sino que podrá conseguirse una mayor homogeneidad en la litografía. Por ello, se decide prolongar este camino óptico antes del filtro espacial desde 130 cm hasta 270 cm.

- *Prolongación de camino óptico después de filtro espacial:*

Como se ha adelantado anteriormente, el diámetro del *spot* después del filtro espacial aumenta progresivamente con la distancia que recorre, de manera que cuanto más lejos se sitúe la muestra a exponer, más grande será el *spot* del láser que la ilumina. Para caracterizar el perfil de la distribución de la potencia óptica que recibe la muestra se realizaron medidas en distintos puntos del eje transversal a la dirección de propagación de la luz. Las medidas se realizaron a cuatro distancias del filtro espacial: 100 cm, 140 cm, 177 cm y 320 cm, como puede verse en la Figura 4.8. En cada caso, se desplazó el detector en el eje transversal a la dirección de propagación de la luz y se registró la medida de potencia óptica, reflejando la distribución espacial de ésta potencia óptica dentro del *spot*, y cómo varía su potencia máxima y su distribución en función de la distancia al filtro espacial. La potencia óptica en el centro del *spot* cae desde más de 260 nW/cm² a 100 cm hasta poco más de 30 nW/cm² a 320 cm. Por otro lado, se observa una interesante mejora en la homogeneidad del *spot*, ya que la caída de potencia a 5 cm del centro está en torno al 65% para una distancia de 100 cm, al 45% en 140 cm, al 35% en 177 cm y al 20% en 320 cm. Teniendo en cuenta esto, el conjunto de espejo y porta-muestras se coloca a 194 cm, que es la máxima distancia que permite el tamaño de la mesa óptica disponible. La distribución de potencia en este punto se corresponde con la línea azul de la gráfica, ya que una vez colocado el conjunto en esta posición, 177 cm es la distancia a la que es posible realizar la medida de potencia óptica.

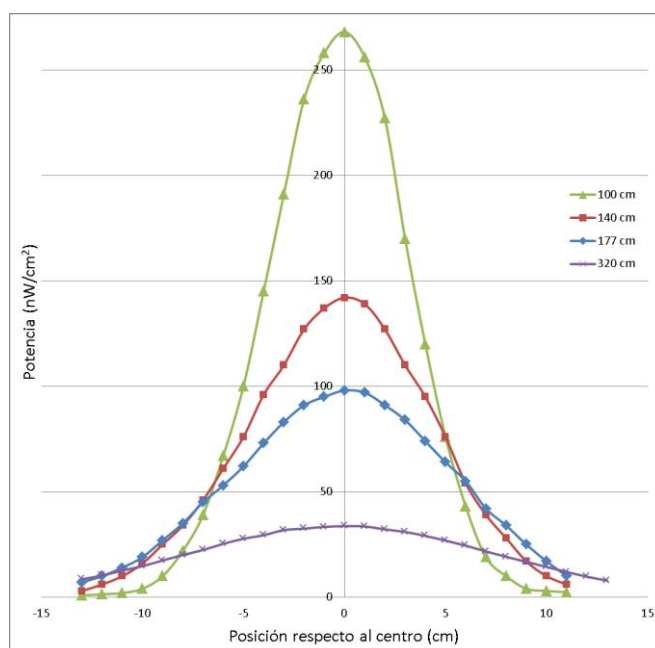


Figura 4.8. Gráfica que muestra distribuciones de potencia del *spot* cuando éste se encuentra a cuatro distancias diferentes del filtro espacial: 100, 140, 177 y 320 cm

- *Disminución de diámetro de pinhole:*

Otra forma probada de aumentar la homogeneidad ha sido el reducir el diámetro del *pinhole*. Esto hace que la distribución de la intensidad del *spot* tenga un pico menos pronunciado, consiguiéndose así menores diferencias entre la parte central y las zonas más alejadas, y por consiguiente mejor homogeneidad. La Figura 4.9 muestra una gráfica similar a la anterior pero comparando en este caso la distribución de potencia del *spot* cuando se utiliza un *pinhole* de 10 μm de diámetro y cuando se utiliza uno de 5 μm .

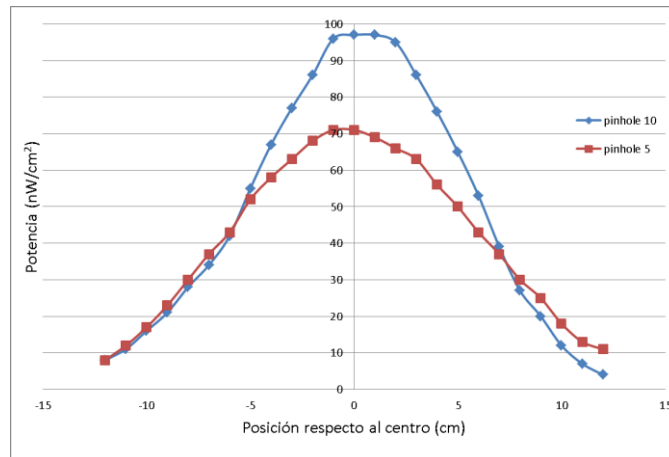


Figura 4.9. Gráfica que muestra distribuciones de potencia del *spot* cuando se utiliza un *pinhole* de 10 μm de diámetro y uno de 5 μm

Como se observa en las dos gráficas anteriores, la mejora de la homogeneidad del *spot* láser conlleva una disminución de la potencia óptica en el centro del mismo. Esto provoca que haya que alargar los tiempos de trabajo para una misma dosis, y que el proceso sea menos robusto frente a contaminación lumínica. Así, es necesario llegar a una solución de compromiso para obtener una homogeneidad adecuada sin disminuir en exceso la potencia óptica, por lo que se decide trabajar con un *pinhole* de 10 μm de diámetro.

4.3.3. Área de exposición máxima

Además del tamaño del *spot* y de la distribución gaussiana del mismo, el espejo donde se refleja dicho *spot* para producir la interferencia también limita el área que se puede nanoestructurar. En el eje vertical el área a nanoestructurar será tan grande como el tamaño del espejo, mientras que en el eje horizontal dependerá del tamaño del espejo y del ángulo de incidencia del láser sobre el mismo, es decir, del periodo deseado para la nanoestructura. Según la Ecuación 1, cuanto mayor es el periodo, menor es el ángulo de interferencia (θ) y por tanto, atendiendo a la Figura 4.10, menor el área donde se consigue interferencia (L). Debido a que el conjunto de espejo y porta-muestras se sitúa a una distancia suficientemente grande del filtro espacial, se puede asumir aquí que las ondas son perfectamente planas y que los haces representados en

la figura llegan paralelos al eje central. Así, por trigonometría puede calcularse el área donde se consigue interferencia (L) en función del ángulo θ y de la longitud del espejo (E) atendiendo a la siguiente ecuación:

$$L = E \cdot \tan \theta$$

Ecuación 2

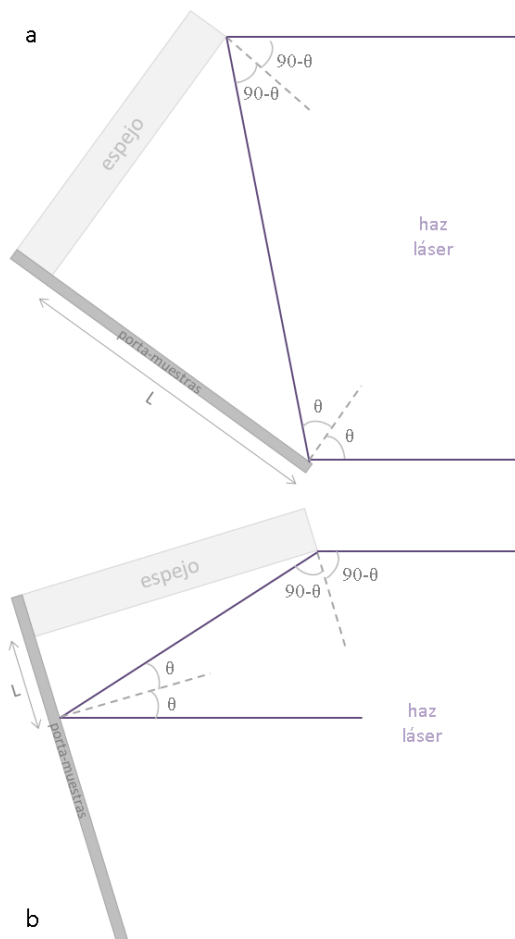


Figura 4.10. Esquema representativo de la limitación del espejo para el área donde conseguir interferencia según el periodo: a) periodo 200 nm, $\theta=54,3^\circ$; b) periodo 600 nm, $\theta=15,7^\circ$

En el laboratorio de FideNa/Cemitec se dispone de dos espejos cuyas dimensiones son 10 cm x 15 cm y 15 cm x 25 cm respectivamente, siendo la primera dimensión el eje vertical y la segunda el horizontal (E en la Ecuación 2). El espejo más utilizado en este trabajo es el de 10 x 15 (E = 15 cm), y con éste, en el caso de querer una nanoestructura con 200 nm de periodo como en la Figura 4.10.a, el máximo área donde se consigue interferencia es de 10 cm x 20,9 cm. En el caso de la Figura 4.10.b, 600 nm de periodo, el máximo área donde se consigue interferencia es de 10 cm x 4,2 cm, una quinta parte de la obtenida para 200 nm.

Teniendo en cuenta esta limitación del área a iluminar y gracias al trabajo de mejorar la homogeneidad del *spot* en la zona donde se coloca la muestra, se consiguen exponer mayores áreas para obtener patrones con una muy buena homogeneidad. La Figura 4.11 muestra una fotografía de dos obleas de 10 cm de diámetro cuya superficie está totalmente nanoestructurada con agujeros

en periodos de 310 y 430 nm, utilizando el espejo de 15 x 25, con una homogeneidad en el diámetro de estos agujeros mejor que un $\pm 10\%$ en toda el área. Esto significa que, por ejemplo la oblea de la parte superior de la figura, cuyo diámetro es 10 cm, tiene más de $81 \cdot 10^9$ agujeros en su superficie, todos ellos con un diámetro entre 140 nm y 170 nm, y esto se consigue con un solo paso de litografía.

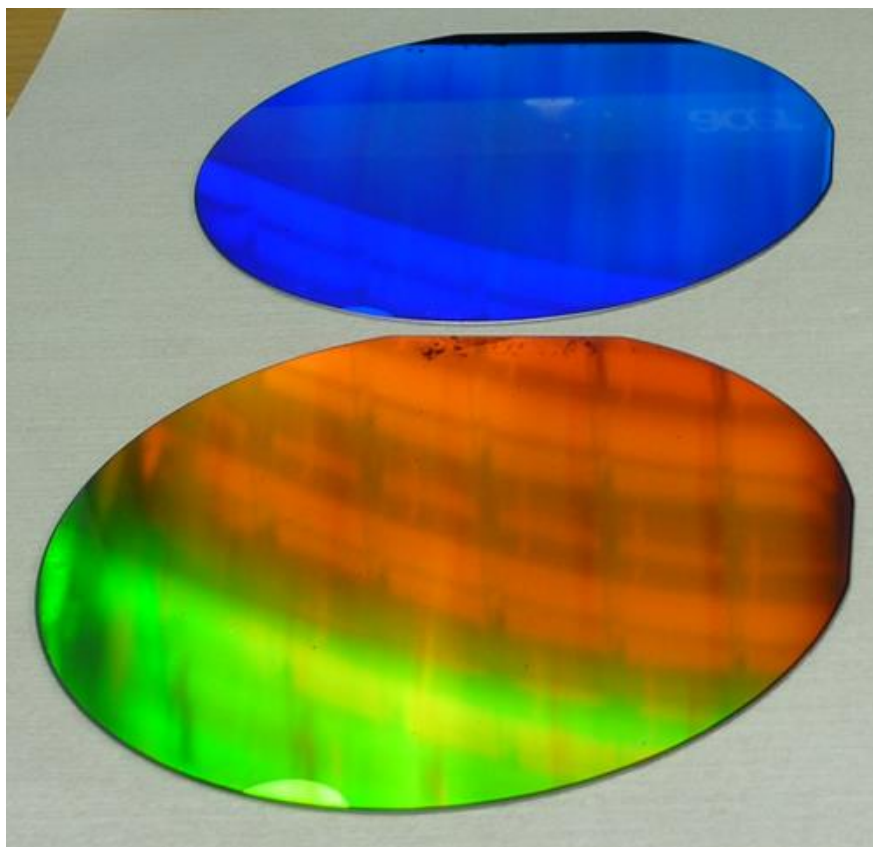


Figura 4.11. Obleas de 10 cm de diámetro nanoestructuradas en toda su superficie con agujeros en periodos de 310 nm (superior) y 430 nm (inferior)

4.3.4. Influencia del horneado post-exposición – PEB

Las PR químicamente amplificadas necesitan de un horneado posterior a la exposición a la luz (PEB, del inglés *post-exposure bake*) para que la foto-reacción tenga lugar (véase apartado 3.2). El foto-ácido generado en estas PR se encarga de catalizar la formación de uniones entre cadenas poliméricas, aumentando la velocidad a la que se forman estas uniones conforme aumenta la energía térmica que recibe la película de PR. Esta energía aumenta si se eleva la temperatura a la que se realiza el horneado. De este modo, el tamaño de los motivos obtenidos en la PR después del revelado puede modificarse también variando este PEB para una determinada dosis de exposición. El efecto conseguido al variar la temperatura o el tiempo del PEB tiene la misma tendencia que al variar la dosis de exposición, es decir, en estas PR negativas la anchura de las líneas aumenta y el diámetro de los agujeros disminuye conforme se aumenta la temperatura y/o el tiempo de PEB.

Este PEB afecta también al contraste conseguido en la película de PR. Es decir, aun teniendo un alto contraste entre los máximos y mínimos de intensidad en la onda estacionaria de interferencia, este contraste puede verse arruinado al grabarse en la película de PR si los parámetros del PEB no son apropiados [9]. Por ello, en este trabajo se han utilizado los valores de tiempo y temperatura de PEB constantes.

Los fabricantes de PR proporcionan unos valores orientativos de tiempo y temperatura de PEB para el producto que suministran. Sin embargo, en algunos casos ha sido necesaria una optimización de estos parámetros antes de seleccionar los más apropiados para este proceso de LIL. Las siguientes figuras recogen parte del estudio realizado sobre la influencia del PEB en patrones de la PR iN027. En la Figura 4.12 se observa en una gráfica con varias imágenes SEM cómo el diámetro de los agujeros va disminuyendo conforme se aumenta el tiempo de PEB para una dosis de exposición constante. Este diámetro pasa de unos 270 nm con un tiempo de PEB de 90 s hasta unos 200 nm con un tiempo de 180 s.

La variación en la temperatura de PEB produce unos cambios mucho más drásticos en la formación del patrón. La Figura 4.13 recoge tres imágenes de SEM que muestran tres patrones obtenidos con una misma dosis de exposición pero con tres temperaturas distintas de PEB. Se observa que con una temperatura de 110°C, el aspecto es como si la dosis de exposición hubiese sido baja y los agujeros no llegan a ser del todo circulares. Con una temperatura de 120°C, se forma un buen patrón de agujeros con unos 160 nm de diámetro, y con una temperatura de 130°C, se pierde el contraste necesario para la correcta formación del patrón y éste tiene una apariencia similar a cuando una PR negativa recibe una dosis de exposición superior a la máxima (véase Figura 4.4).

Teniendo en cuenta los valores proporcionados por los fabricantes de PR y el trabajo de optimización que se ha realizado a partir de ellos, se decide realizar los PEB de las PR PS4 e iN027 a 110°C y 90 s y el de la NR7 a 100°C y 60 s. Estos valores quedan recogidos en la Tabla 2 y son los que se consideran óptimos para utilizar en los diferentes procesos de fabricación.

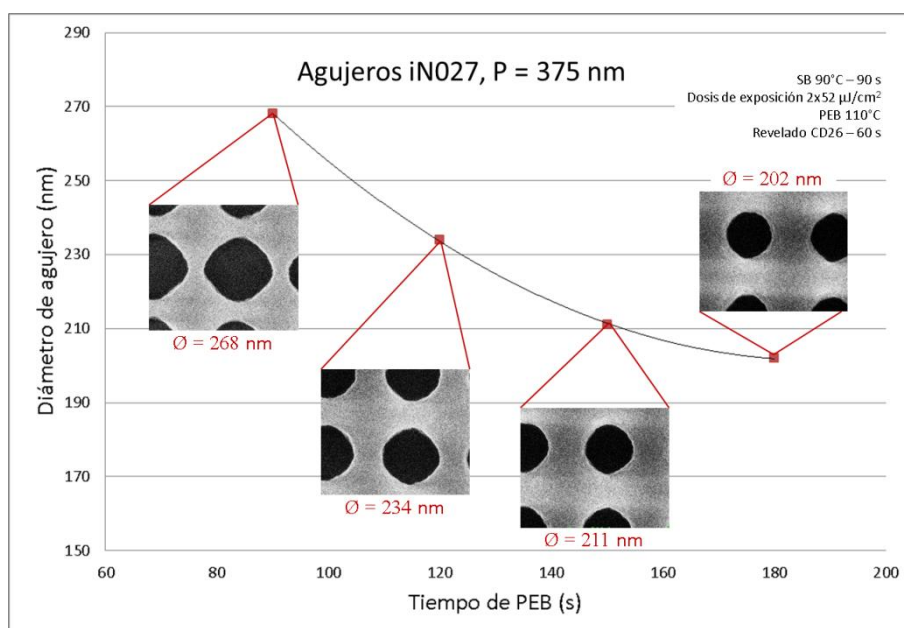


Figura 4.12. Influencia del tiempo de PEB en el diámetro final de agujeros de iN027 para dosis de exposición constante

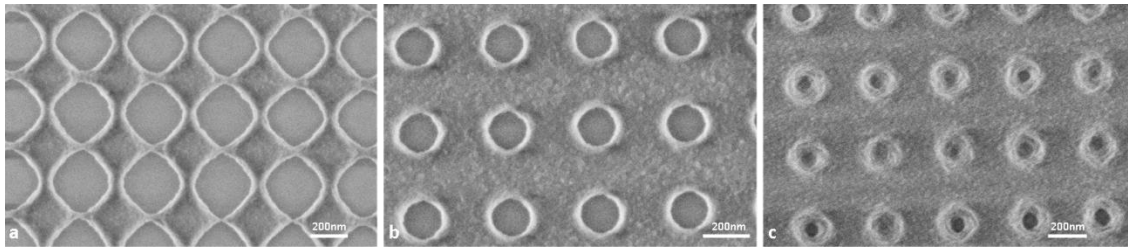


Figura 4.13. Influencia de la temperatura de PEB en la formación de un patrón de agujeros de iN027 de 375 nm de periodo. Los tres patrones recibieron un SB de 90°C y 90 s, una dosis de exposición de $2 \times 50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, fueron revelados con CD26 durante 60 s, y recibieron un PEB de 90 s con una temperatura de 110°C (a), 120°C (b) y 130°C (c)

		PS4	iN027	NR7
PEB	Temperatura (°C)	110	110	100
	Tiempo (s)	90	90	60

Tabla 2. Parámetros de PEB para las tres PR negativas químicamente amplificadas utilizadas en este trabajo

4.3.5. Influencia del revelado

El revelado es el proceso en el que se disuelven determinadas zonas de la película de PR según hayan sido expuestas a la luz para formar el patrón inicial. En este trabajo el revelado se realiza sumergiendo la muestra después de la exposición, y del PEB cuando es necesario, en una disolución acuosa de TMAH durante un minuto. A continuación se aclara la muestra con agua desionizada y se seca por centrifugación o utilizando una pistola de aire seco o de nitrógeno. En base a recomendaciones de los fabricantes de PR y a varios experimentos realizados se considera un minuto el tiempo óptimo de revelado para la correcta formación del patrón, teniendo en cuenta que el espesor de la película de PR utilizado en todos los procesos de fabricación está en torno a 200 nm.

El revelado, de forma similar al PEB, puede afectar al contraste obtenido en la película de PR entre las zonas expuestas a la luz y las no expuestas. Así, en determinados casos en los que se apreciaba una falta de contraste, se han realizado algunos experimentos para observar cómo afectan algunos parámetros del proceso al mismo, en concreto la temperatura y la concentración de TMAH. La Figura 4.14 muestra un ejemplo de falta de contraste, correspondiente a un patrón de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo revelado con 2,4% de TMAH a la temperatura del laboratorio (TL), es decir, 20°C ya que es la temperatura que se fija en los laboratorios donde se trabaja. En estas imágenes de SEM se observa la influencia de esta falta de contraste, pasando de unos pilares que todavía están unidos entre sí (las zonas que deberían disolverse no lo han hecho por completo), a pilares carcomidos sin un aumento excesivo en la dosis de exposición (el revelador ha disuelto demasiado las zonas que no debería disolver). Esto significa que la dosis mínima de exposición es muy similar a la dosis máxima, haciendo complicada la obtención de un patrón formado correctamente.

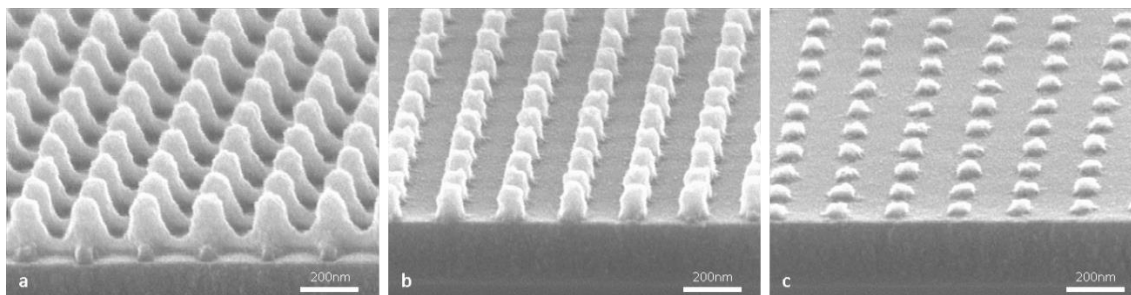


Figura 4.14. Patrones de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo revelados durante 1 minuto con 2,4% de TMAH a 20°C después de recibir una dosis de exposición de $2 \times 62 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (a), $2 \times 72 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (b) y $2 \times 87 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (c)

Así, se realizaron varias exposiciones y se revelaron manteniendo constante la concentración de TMAH en 2,4%, que es la del producto comercial CD-26, y variando la temperatura del revelador desde 15°C hasta 30°C. Se observa que la velocidad de revelado aumenta conforme se revela por debajo de la TA y disminuye por encima de ésta. Esto se traduce en que para formar un patrón de PFI-88 son necesarias mayores dosis de exposición cuanto mayor es la temperatura de revelado. También se observa que el contraste es mejor con temperaturas de revelado mayores a la TA, por lo que la dosis máxima de exposición es más lejana a la mínima y es más sencillo conseguir un buen patrón. La Figura 4.15 muestra unos patrones que han recibido la misma dosis de exposición pero han sido revelados a diferentes temperaturas.

Un comportamiento similar se observa revelando a TA y variando la concentración de TMAH desde 1,2% hasta 2,4%. En este caso la velocidad de revelado disminuye conforme disminuye la concentración de TMAH, haciendo necesarias mayores dosis de exposición para la formación del patrón de PFI-88. La Figura 4.16 muestra unos patrones que han recibido la misma dosis de exposición pero han sido revelados con diferentes concentraciones de TMAH. El contraste también mejora disminuyendo esta concentración hasta 2,1%, pero vuelve a empeorar con concentraciones menores. Así, se han encontrado dos vías para mejorar el contraste en el proceso de revelado de PFI-88: revelar a TA con una concentración de TMAH de 2,1%, o revelar a 25°C con una concentración de 2,4%.

Teniendo en cuenta los parámetros de revelado recomendados por los fabricantes de PR y el trabajo de optimización realizado en algunos casos, se toma la decisión de revelar la PR PFI-88 con los parámetros descritos en el párrafo anterior, las PR PS4 e iN027 con una concentración de TMAH de 2,4% a TA, y la NR7 con una concentración de 1,7% también a TA. En el caso de la PFI-88, en periodos altos cuando no es imprescindible el mejor contraste, se revela también a TA y con un 2,4%. La Tabla 3 recoge estos parámetros de revelado para las cuatro PR utilizadas.

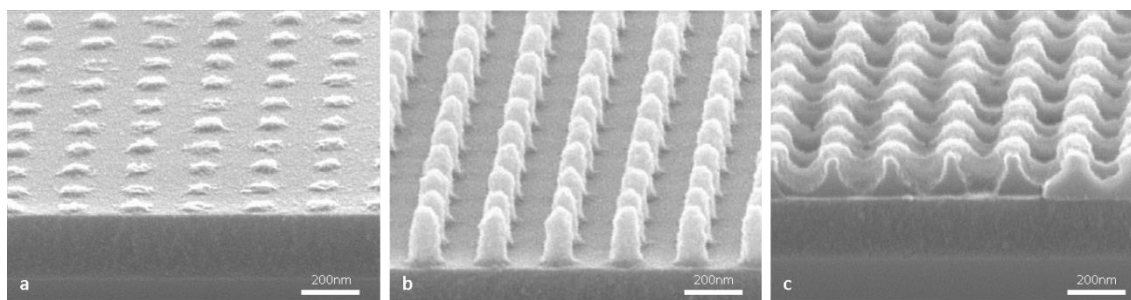


Figura 4.15. Patrones de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo que han recibido una dosis de exposición de $2 \times 72 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y han sido revelados durante 1 minuto con 2,4% de TMAH a 18°C (a), 25°C (b) y 30°C (c)

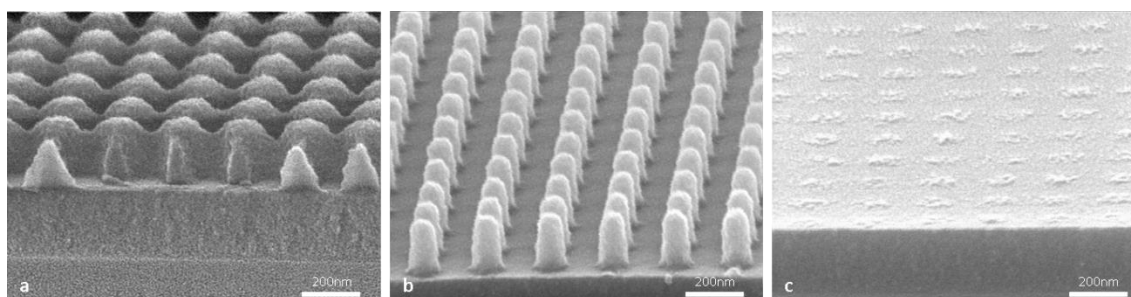


Figura 4.16. Patrones de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo que han recibido una dosis de exposición de $2 \times 110 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y han sido revelados durante 1 minuto a TA con una concentración de TMAH de 1,8% (a), 2,1% (b) y 2,4% (c)

	PFI-88		PS4	iN027	NR7
Temperatura (°C)	20	25	20	20	20
Concentración de TMAH (%)	2,1	2,4	2,4	2,4	1,7

Tabla 3. Parámetros del proceso de revelado para las cuatro PR utilizadas en este trabajo. En el caso de la PFI-88, en periodos altos cuando no es imprescindible el mejor contraste, se revela también a 20°C y con un 2,4% de TMAH

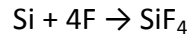
4.4. TRANSFERENCIA DE PATRÓN

Una vez se ha formado el patrón en la película de PR, la tercera etapa común a todos los procesos de fabricación desarrollados en este trabajo es la transferencia de este patrón a través de las diferentes capas que componen el *stack* hasta el sustrato. La forma de transferir este patrón sí que es característica de la nanoestructura que se quiera formar en cada proceso. A continuación se profundiza un poco más en algunas características de los procesos RIE y de *lift-off* introducidos en las secciones 3.6.1 y 3.6.2 respectivamente.

4.4.1. Velocidad de grabado en procesos RIE

Como se vio en apartado 3.6.1, la velocidad de grabado en un proceso RIE es la profundidad que se consigue grabar por unidad de tiempo. Ésta depende principalmente de la naturaleza de los gases que forman el plasma y de las

interacciones de los mismos con el material a grabar. Atendiendo a la componente química de un proceso RIE, moléculas o átomos presentes en el plasma deben reaccionar con los átomos de la superficie a grabar para formar un compuesto que sea volátil para que abandone la superficie. Poniendo como ejemplo un grabado común de Si con átomos de F, se produce la siguiente reacción:



Siendo el SiF_4 un compuesto volátil. Teniendo en cuenta esta reacción, cuanto mayor sea el número de átomos de F que se encuentren en el plasma, mayor será la velocidad de grabado del Si. Este grabado químico sucede en los procesos RIE en los que se ha seleccionado correctamente el gas según el material a grabar. Como norma general, se han utilizado en este trabajo gases que contienen flúor (como CF_4 , CHF_3 y SF_6) para grabar Si y SiO_2 ; y O_2 para grabar materiales poliméricos como el ARC o las PR. Como otro ejemplo, el CF_4 no grabará químicamente a un material polimérico, aunque si la componente física es suficientemente alta, sí que puede producir un grabado por *sputtering* (véase sección 3.6.1).

Se enumeran a continuación una serie de factores que también influyen en la velocidad de grabado:

- Dimensiones del patrón a transferir: la velocidad de grabado puede disminuir si el tamaño del hueco a grabar es demasiado pequeño.
- Pasivación: si se crea esta película polimérica durante un proceso RIE, puede reducir la velocidad de grabado.
- Re-deposición de materiales provenientes de la máscara: si esto se produce sobre la superficie a grabar, la velocidad de grabado disminuye.
- Calentamiento del sustrato: si la temperatura del sustrato aumenta durante el proceso RIE, la velocidad de grabado puede verse afectada.
- Flujo de gas: disminuirlo en exceso puede reducir la velocidad de grabado.
- Presión de la cámara: la velocidad de grabado disminuye conforme la presión aumenta.
- Potencia RF: la velocidad de grabado aumenta conforme la potencia aumenta.

Una vez seleccionados los gases que se utilizan para grabar un determinado material, el parámetro del proceso RIE más influyente en la velocidad de grabado entre todos los citados es la potencia de RF. Esto se debe a que con la potencia se aumenta la aceleración de los iones hacia la superficie, haciendo que las reacciones descritas anteriormente se produzcan a mayor velocidad, y aumentando también el efecto de la componente física del grabado por RIE, es decir, el *sputtering*.

La relación entre la velocidad de grabado y la potencia RF utilizada es lineal cuando se mantienen constantes todos los demás parámetros del proceso. Esta relación puede verse reflejada en la gráfica de la Figura 4.17, que muestra las velocidades de grabado

de SiO_2 en función de la potencia RF utilizada, obtenidas en tres procesos RIE diferentes y con diferentes mezclas de gases.

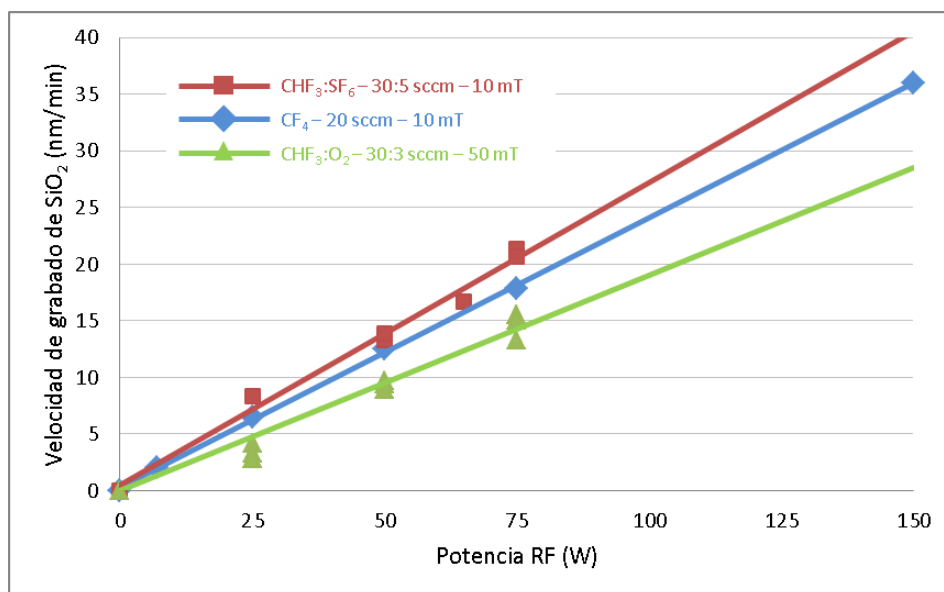


Figura 4.17. Gráfica que refleja la influencia de la potencia RF en la velocidad de grabado de SiO_2 , para tres procesos RIE diferentes

4.4.2. Modificación de dimensiones del patrón mediante RIE

La PR es normalmente utilizada como máscara para transferir el patrón a las siguientes capas del *stack*, por lo que normalmente interesa que soporten los ataques RIE a los que se someten. Sin embargo, éstas son atacadas por plasmas de O_2 debido a su naturaleza polimérica, lo que proporciona una oportunidad para modificar las dimensiones de los motivos que forman el patrón inicial [69]. Así, la anchura de una línea de PR o el diámetro de un pilar puede disminuirse si se somete al patrón a un plasma de O_2 , del mismo modo que el diámetro de un agujero puede aumentarse. En el caso de las PR negativas, esto proporciona la ventaja de poder realizar un patrón con una dosis de exposición elevada, que según lo visto en el apartado 4.3.2 proporciona mayor homogeneidad en las dimensiones del patrón, y ajustar *a posteriori* estas dimensiones mediante RIE hasta obtener las deseadas.

En este proceso RIE se busca grabar la PR sin una máscara que proteja las zonas que no se desean grabar. Esto unido a que el sistema está preparado para grabar materiales verticalmente a mayor velocidad que horizontalmente (realiza un grabado anisotrópico según lo explicado en la sección 3.6.1), hace que el espesor de la película de PR, o lo que es lo mismo la altura del patrón, disminuya a mayor velocidad que lo que se modifican las dimensiones horizontales de los motivos. Por este motivo, existe un límite superior de agrandamiento de agujeros y estrechamiento de líneas o pilares. Una vez ajustado este tamaño, el espesor de PR restante debe ser suficiente para ejercer su labor de máscara en la transferencia del patrón a la siguiente capa del *stack*,

es decir, a la película de 20 nm de SiO_x . Se ha observado que es necesario un espesor de al menos 40 nm para que esta transferencia se produzca correctamente.

Como se comenta en la sección anterior, la velocidad de grabado aumenta con la potencia utilizada en el proceso RIE. En este caso, interesa una velocidad de grabado horizontal alta para tener un mayor rango de variación de las dimensiones, pero una velocidad de grabado vertical baja para que el espesor de PR no disminuya demasiado. La gráfica de la Figura 4.18 muestra la modificación de dimensiones de motivos frente al tiempo de duración de un proceso RIE de O_2 . Los puntos rojos reflejan la disminución de la anchura de las líneas en un patrón de 800 nm de periodo, con una anchura inicial de unos 530 nm, en relación al tiempo de ataque en un proceso RIE de O_2 a 25 W de potencia RF; mientras que los puntos azules reflejan el aumento del diámetro de los agujeros en un patrón de 760 nm de periodo, con un diámetro inicial de unos 100 nm, en relación al tiempo de ataque en un proceso RIE de O_2 a 75 W.

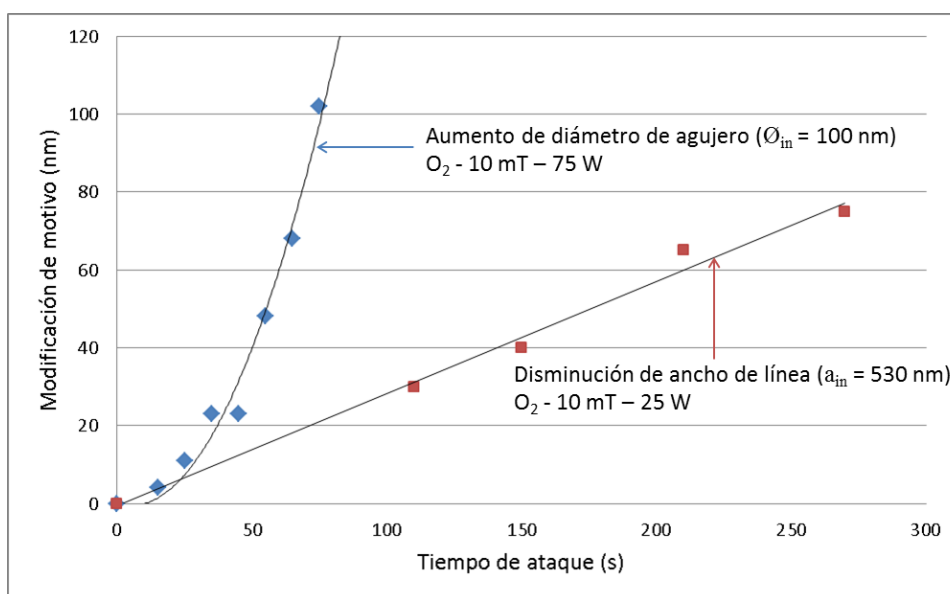


Figura 4.18. Gráfica que refleja la modificación de dimensiones de un patrón de líneas (puntos rojos) y otro de agujeros (puntos azules) de PS4 frente al tiempo de duración de un proceso RIE de O_2

4.4.3. Lift-off

En el apartado 3.6.2 se describe brevemente este proceso de transferencia de patrón. Es una forma de transferencia utilizada en muchos de los procesos de fabricación desarrollados en este trabajo, por un lado para fabricar las nanoestructuras de oro descritas en la sección 6.2, y por el otro para fabricar nanoestructuras de cromo que se utilizan en muchos procesos como máscara para una transferencia por RIE. Así, se ha realizado un estudio de varios de los parámetros que afectan al proceso, para que la transferencia se produzca de manera correcta.

Para que este proceso funcione es necesario que la deposición del material sea lo más direccional posible, es decir, que se produzca en las superficies horizontales y no en las laterales. Esto es posible gracias al EBE utilizado para la deposición de estos materiales,

descrito en el apartado 3.4.2. Además, para evitar la deposición en las paredes laterales es importante que el patrón inicial tenga un perfil de *undercutting* (véase Figura 4.19.b y c), que significa que la base sea más estrecha que la parte superior del patrón. Esto puede conseguirse utilizando dos materiales diferentes o determinadas PR que adquieren esta forma después del revelado. Un perfil cuadrado en el patrón inicial (Figura 4.19.a) también puede utilizarse para el *lift-off* si la deposición es totalmente direccional, pero el proceso es más delicado debido a que hay más probabilidad de que ocurra una deposición indeseada en las paredes laterales [9]. Cualquier perfil que tenga más estrecha la parte superior del patrón que su base (Figura 4.19.d) no servirá para realizar un proceso de *lift-off*, ya que se depositará material en todas las superficies haciendo imposible la eliminación del patrón de sacrificio.

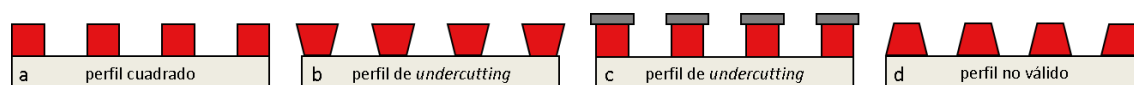


Figura 4.19. Posibles perfiles del patrón inicial de sacrificio: a) perfil válido si la deposición de material es totalmente direccional; b) perfil válido conseguido con determinadas PR; c) perfil válido conseguido utilizando dos materiales diferentes en el patrón inicial; d) patrón no válido porque se deposita material en todas las superficies del mismo

En los procesos de *lift-off* realizados en este trabajo se utiliza un patrón de sacrificio con un perfil como el de la Figura 4.19.c. Como se menciona en la sección 4.2, todos los procesos de fabricación desarrollados tienen en común tres capas en el *stack* inicial: PR, SiO_x y ARC. Una vez creado el patrón por LIL en la PR, se transfiere mediante RIEs de CF_4 y O_2 a las películas de SiO_x y ARC. Aumentando ligeramente el tiempo de grabado del ARC por encima del estrictamente necesario para alcanzar el sustrato, se consigue el perfil deseado. De este modo, el patrón de sacrificio utilizado estará formado por una capa inferior de ARC y una superior de SiO_x .

La naturaleza de la deposición mediante EBE hace que las paredes del nuevo patrón depositado no sean verticales sino ligeramente inclinadas, es decir, que los nuevos motivos tengan un perfil trapezoidal. La Figura 4.20 muestra micrografías de un proceso de *lift-off* realizado para este trabajo donde puede verse la inclinación de las paredes en el material depositado. Esta inclinación hace que el hueco del patrón de sacrificio donde se deposita el material sea cada vez más pequeño, pudiendo incluso llegar a cerrarse por completo. Así, existe una limitación de altura en el patrón que se puede obtener por *lift-off* que está relacionada con el tamaño de los huecos donde se deposita el material durante la evaporación. La Figura 4.21 muestra micrografías de un proceso de *lift-off* en el que los agujeros iniciales de ARC y SiO_x , de unos 140 nm, han terminado por cerrarse dejando un patrón con forma cónica de solamente 45 nm de altura.

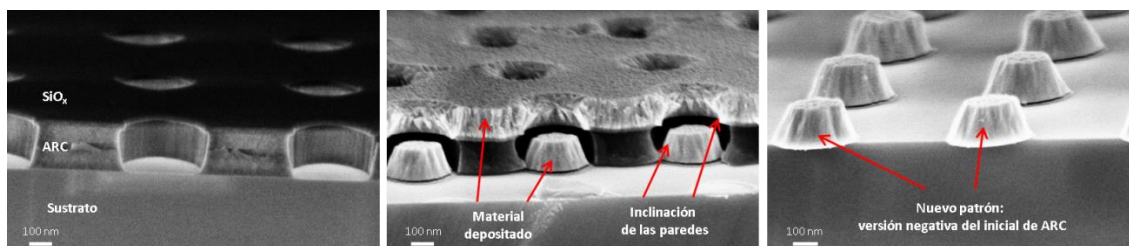


Figura 4.20. Micrografías de un proceso de *lift-off* realizado para este trabajo donde puede verse la inclinación de las paredes en el material depositado

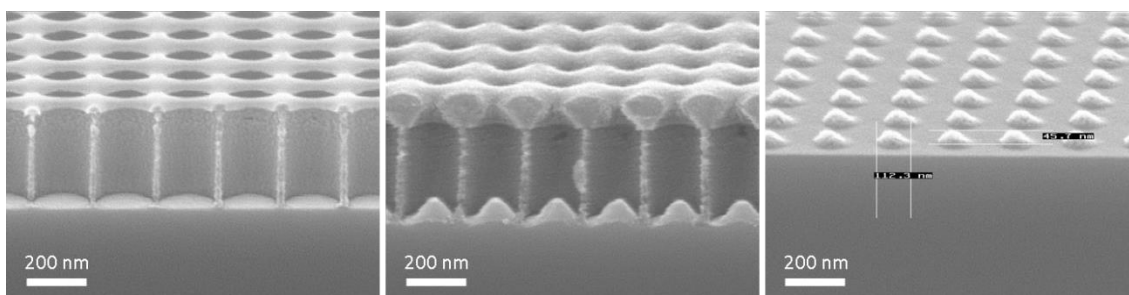


Figura 4.21. Micrografías de un proceso de *lift-off* donde los agujeros de ARC y SiO_x se han cerrado durante la deposición por EBE

Una vez depositada la película del material deseado sobre el patrón de sacrificio, se procede a la eliminación del mismo. En la mayoría de los casos, esto se realiza mediante una disolución llamada SC1 [64] en la que se mezclan cuatro partes de agua, una parte y media de amoníaco y una parte de peróxido de hidrógeno ($4\text{H}_2\text{O}:1,5\text{NH}_3:1\text{H}_2\text{O}_2$). Se calienta la mezcla hasta unos 70°C y se sumerge la muestra en posición vertical agitándola levemente. Para evitar que parte del material que se despegas durante esta operación se re-deposite sobre la superficie, se ayuda a la eliminación con chorros de agua. Una vez se ha eliminado todo el patrón de sacrificio con el material depositado sobre él, se aclara la muestra con agua desionizada y se seca utilizando una pistola de aire seco o de nitrógeno.

En ocasiones se utiliza para este proceso piraña en lugar de SC1, disolución en la que se mezclan tres partes de ácido sulfúrico y una parte de peróxido de hidrógeno ($3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2$). En este caso la reacción es exotérmica por lo que no es necesario calentarla para que funcione, y el modo de proceder una vez mezclados los componentes es el mismo que con la disolución SC1.

5. SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS ANTI-REFLECTANTES

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan varios procesos de fabricación de nanoestructuras con propiedades anti-reflectantes. En la sección 5.2, se describen varios procesos de fabricación de nanoconos cuya forma y dimensiones, como se ha introducido en el apartado 1.2.1.1, hacen que posean buenas propiedades anti-reflectantes. Primero se presentan nanoconos de sílice de alta relación de aspecto, a continuación una simplificación de este proceso, y para terminar con esta sección se presenta la adaptación de estos procesos para la fabricación de nanoconos en Silicio.

A continuación, en la sección 5.3, se muestran procesos de fabricación de otro tipo de nanoestructuras (en este caso pilares), también con buenas propiedades anti-reflectantes, para su integración en células solares. Como los sustratos utilizados comúnmente en la industria fotovoltaica tienen una elevada rugosidad, se presenta un proceso que permite la nanoestructuración de este tipo de superficies.

5.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE NANOCONOS

5.2.1. Punto de partida

Trabajos previos del grupo *3D Optical Systems* del departamento de ingeniería mecánica de MIT mostraban la nanoestructuración con forma de conos de un sustrato de sílice, es decir SiO_2 , cuya transmisión óptica es superior al 98% en un amplio rango de longitudes de onda y de ángulos de incidencia [24][25]. La Figura 5.1 muestra un esquema del proceso de fabricación de estos nanoconos. Sobre una oblea de sílice fundida se deposita una capa de 300 nm de silicio por CVD, a continuación una película de HSQ, una de ARC y una de la PR PFI-88 por *spin coating*. Una vez este *stack* está listo, se crea un patrón de pilares en la PR por medio de LIL y se transfiere a través de todas las capas hasta el sustrato utilizando RIEs de varios gases. En la última transferencia al sustrato, los parámetros del RIE se eligen para que el grabado de los motivos se produzca con la forma cónica deseada. Con este proceso, los autores consiguieron fabricar nanoestructuras periódicas con conos de relación de aspecto 5 (RA 5, altura de los conos, 1 μm , partido por el diámetro de su base, 200 nm), en ambas caras de un sustrato de sílice de 4 cm x 4 cm.

En este trabajo, se profundiza más en el fenómeno de la formación de los conos intentando aumentar la RA de los mismos con el objetivo de mejorar el efecto anti-reflexión que presentan estas superficies. Por otro lado, se observa que este proceso de fabricación es relativamente costoso en tiempo y necesita de muchas etapas de deposición y grabado. Por ello, se intenta desarrollar paralelamente un proceso de fabricación menos costoso que el de partida, manteniendo aun así una RA que haga que las superficies conserven unas propiedades anti-reflexión suficientes para determinadas aplicaciones.

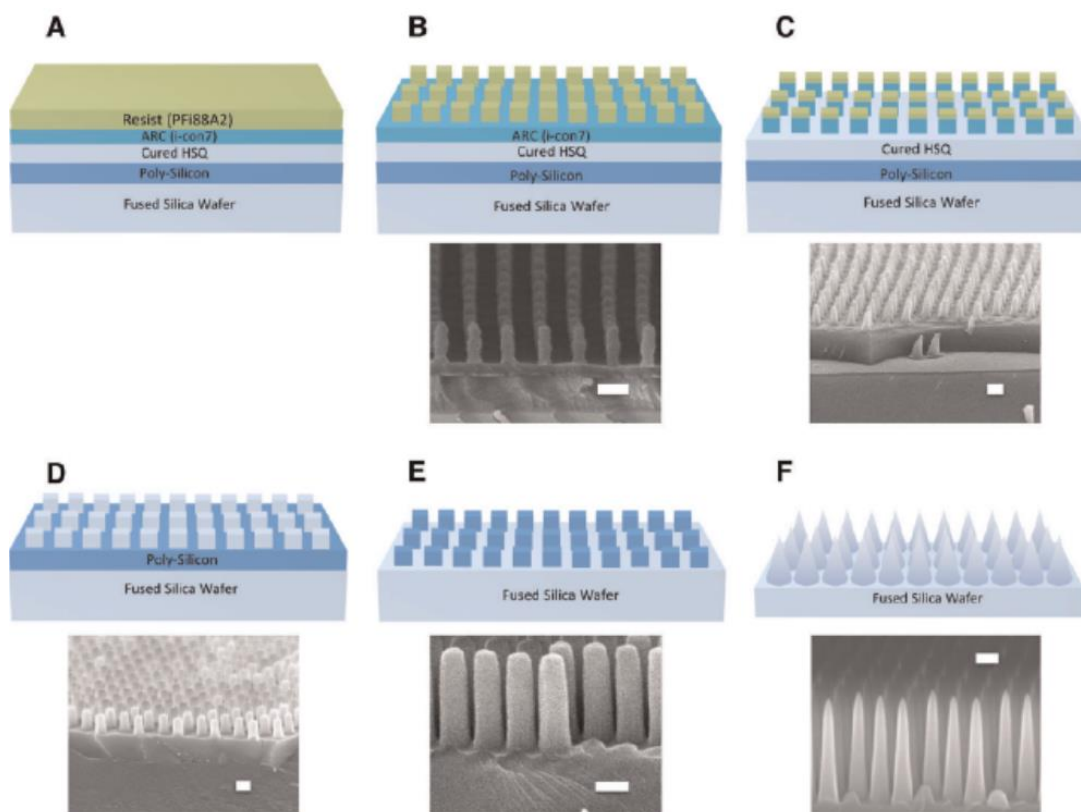


Figura 5.1. Esquema del proceso de fabricación de nanoconos utilizado como punto de partida en este trabajo (las barras de escala representan 200 nm) [25]. Primero se prepara el *stack* (A), a continuación se crea un patrón de pilares mediante LIL (B), que se transfiere al ARC (C), al HSQ (D) y al silicio (E), para finalmente formar los conos en el sustrato de sílice (F)

5.2.2. Nanoconos de sílice de relación de aspecto 7

5.2.2.1. Mejora del proceso de fabricación

La Figura 5.2 esquematiza la evolución de la formación de los conos durante el último grabado del sustrato por RIE, donde se forman los conos de sílice utilizando una máscara de pilares de Si. Como puede verse en la figura, la altura y diámetro de estos pilares van disminuyendo hasta que finalmente desaparecen. Este estrechamiento gradual de los pilares de Si es el responsable de que la forma de la nanoestructura final de sílice sea cónica. De este modo, se puede grabar el sustrato de sílice hasta el momento que se termina la máscara, por lo que la RA de los conos dependerá de las dimensiones de la misma.

Para poder grabar más profundo en el sustrato de sílice, es decir, aumentar la RA de los conos, es necesario tener más cantidad de Si como máscara para que ésta dure más en el grabado. Esto implica conseguir un patrón de pilares de Si que sean más altos y tengan un diámetro mayor. El aumento de altura de estos pilares se consigue depositando una capa de Si de mayor espesor durante la preparación del *stack*. Sin embargo, el aumento en el diámetro de los pilares de Si no es tan sencillo, ya que depende en última instancia de aumentar el diámetro de los pilares de PR obtenidos al

crear el patrón inicialmente (Figura 5.1). Para formar este patrón de pilares, es necesario utilizar una PR positiva, cuyos motivos son más pequeños cuanto mayor es la dosis de exposición. Como se ha explicado en la sección 4.3.1, existe una dosis de exposición mínima necesaria para la correcta formación del patrón en una PR. En el caso de la PFI-88, que es la PR positiva disponible, la dosis mínima equivale a un patrón de pilares con un diámetro correspondiente a la mitad del periodo. Como el periodo se quiere mantener en 200 nm para no perder propiedades anti-reflexión, el máximo diámetro posible de los pilares es 100 nm, que es el tamaño que tienen los utilizados en el punto de partida. Por ello, no es posible aumentar el diámetro de los pilares de Si en este proceso comenzando con un patrón de pilares de PFI-88.

En última instancia, el diámetro de los pilares que se desea aumentar en el proceso presentado anteriormente es el de HSQ. Por ello, se decide en cambiar la PR positiva PFI-88 por la negativa PS4 y comenzar con un patrón de agujeros de diámetro mayor aumentándolo mediante RIE de O_2 (véase sección 4.4.2). A continuación se deposita el HSQ sobre el patrón de ARC y SiO_x obtenido, rellenando los agujeros para conseguir después de unos RIEs la versión negativa de este patrón, es decir, un patrón de pilares de HSQ, según el sub-proceso descrito en el apartado 5.2.2.3.

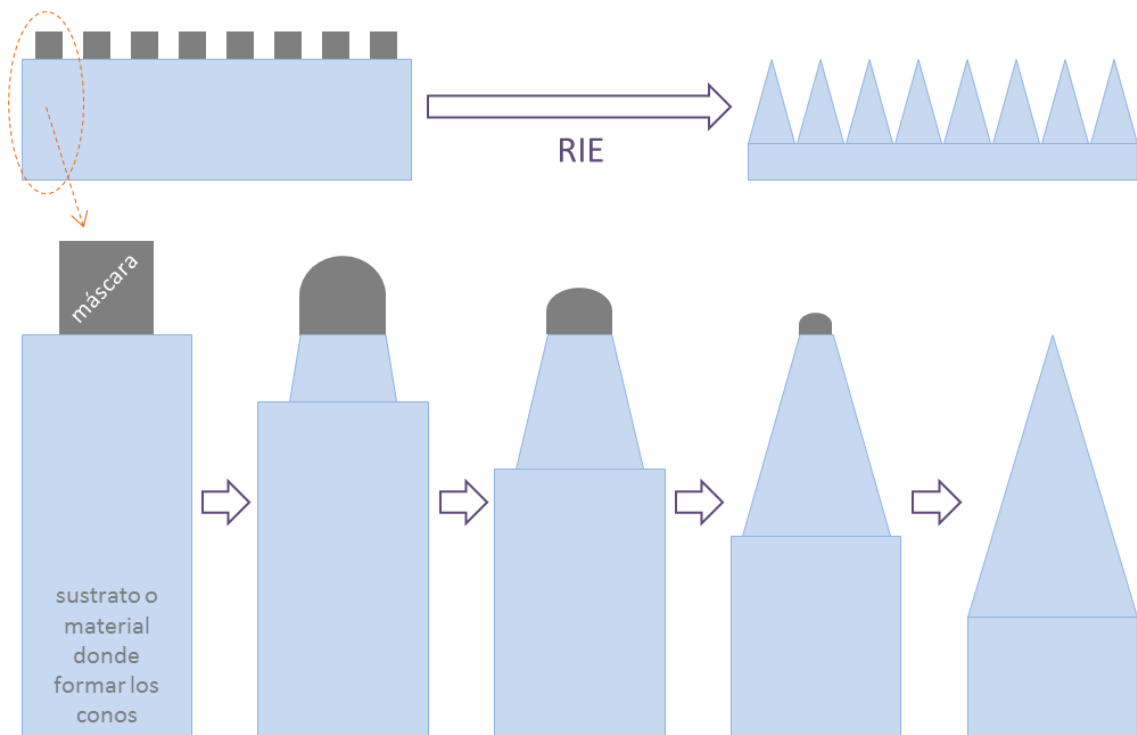


Figura 5.2. Esquema de la evolución de la formación de los conos durante el proceso RIE. Se observa cómo el tamaño de la máscara (Si en este caso) va disminuyendo gradualmente conforme se forman los conos en el sustrato (sílice en este proceso)

5.2.2.2. Stack, LIL y primeras transferencias

Este proceso de fabricación se realiza sobre obleas de sílice fundida de 10 cm de diámetro, que se limpian con piraña antes de comenzar con la preparación del *stack*. La primera película que se deposita sobre estos sustratos es de Si amorfo y tiene un espesor de 400 nm (el espesor de esta capa era 300 nm en el punto de partida) utilizando la técnica de CVD por plasma. Los parámetros utilizados en esta deposición son:

- Presión de la cámara 200 mT.
- Temperatura del sustrato 300°C.
- Temperatura de los gases 250°C.
- Flujo de SiH₄ 50 sccm.
- Potencia RF 60 W, con 13,56 MHz.

La velocidad de deposición de Si utilizando estos parámetros es 0,27 nm/s, así que son necesarios unos 25 min para conseguir el espesor de película deseado. Dicho espesor se caracteriza mediante SEM, inspeccionando una sección de la muestra en perfil.

A continuación se deposita el ARC AZ-BARLI, cuyo espesor óptimo se calcula mediante el programa RGUI. El cálculo da como resultado la gráfica de la Figura 5.3 que presenta un mínimo de reflectancia de 0,13% para un espesor de 330 nm. Este espesor de ARC se consigue mediante *spin coating* con una velocidad de giro de 2.300 rpm. Sobre este ARC se deposita por EBE una película de 20 nm de SiO_x, y sobre ésta una película de PS4 de unos 200 nm de espesor, de nuevo por *spin coating*, quedando un *stack* como el de la Figura 5.4.a.

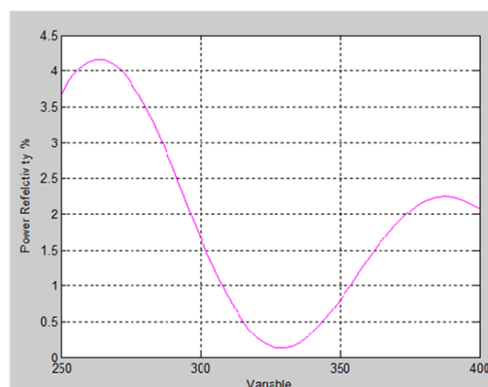


Figura 5.3. Gráfica proporcionada por el programa RGUI de reflectancia frente a espesor de ARC, para el *stack* necesario en este proceso

Una vez preparado el *stack*, la muestra está lista para la LIL. En este caso se utiliza el sistema MZ, que tiene que configurarse para que los haces incidan en la muestra con un ángulo $\theta = 54,34^\circ$ respecto a la normal de la misma. Este ángulo es, según la Ecuación 1, el ángulo necesario para crear un patrón de interferencia con 200 nm de periodo. Se expone la muestra con una dosis doble de $2 \times 20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, girando la muestra 90° entre ambas exposiciones para obtener un patrón distribuido en red cuadrada. A continuación se hornea la muestra a 110°C durante 90 s (PEB), para finalmente sumergirla en el revelador CD-26 durante 1 min a TL. En este revelado se disolverán las zonas de la película de PR que no han sido expuestas a la luz láser, formando un patrón de agujeros como el de la Figura 5.4.b, de 100 nm de diámetro con una periodicidad de 200 nm.

El diámetro obtenido tras el revelado puede aumentarse utilizando un RIE de O_2 según lo explicado la sección 4.4.2, con el que en este caso se pasa de un patrón de agujeros con 100 nm de diámetro a uno con agujeros de 140 nm. Este patrón de agujeros se transfiere a las siguientes capas de SiO_x y ARC mediante RIEs de CF_4 y O_2/He (el He no es reactivo, se utiliza para diluir el O_2 y tener un mayor control en la velocidad de grabado), quedando un patrón como el de la Figura 5.4.c. La Tabla 4 recoge los parámetros utilizados en estos tres procesos RIE.

materia a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O_2	15	10	50	50 s
SiO_x	PR	CF_4	15	10	150	90 s
ARC	SiO_x	O_2/He	8 / 16	10	200	4 min

Tabla 4. Procesos RIE para aumentar el diámetro de los agujeros de PR y transferirlos al SiO_x y al ARC

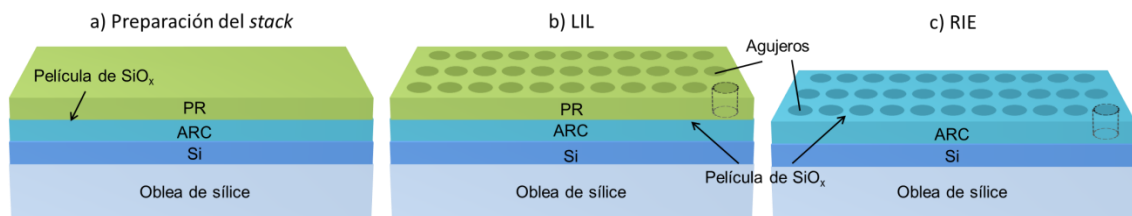


Figura 5.4. Esquema de las tres primeras etapas descritas del proceso de fabricación: a) preparación del stack; b) LIL mediante MZ; y c) transferencia del patrón hasta el ARC mediante 3 procesos RIE (O_2 , CF_4 y O_2/He)

5.2.2.3. Patrón de pilares de HSQ

Se desarrolla entonces un proceso con el que obtener un patrón de pilares para utilizar como máscara en la transferencia al Si. Sobre el patrón de agujeros de SiO_x y ARC (véase imagen 'a' de la Figura 5.5) se deposita HSQ por *spin coating*, que ya se ha comentado que tiene unas propiedades de grabado similares al SiO_x , de manera que éste rellena los agujeros del patrón. La velocidad de giro utilizada es 4.000 rpm y el curado se realiza a 210°C durante 90 min. El espesor de esta película de HSQ, caracterizado por SEM, es de unos 410 nm, es decir, mayor que la altura del patrón de ARC y SiO_x por lo que éste queda cubierto por completo dejando "a la vista" una película continua de HSQ, como muestra la imagen 'b' de la Figura 5.5.

Este exceso de HSQ se elimina mediante un RIE de CF_4 , dejando un patrón de agujeros de ARC rellenos de HSQ, como se ve en la imagen 'c' de la Figura 5.5. El ARC se elimina posteriormente mediante un RIE de O_2 dejando sobre el Si un patrón de pilares de HSQ correspondiente a la versión negativa del patrón inicial de ARC (Figura 5.5.d). La Tabla 5 recoge los parámetros utilizados en estos procesos RIE. De este modo, se consigue solventar el problema de aumentar el diámetro de los pilares del patrón que se utiliza como máscara para grabar la película de Si, ya que obtenemos un patrón de pilares de HSQ con 200 nm de altura y 140 nm de diámetro. Como se explica en el apartado

4.4.2, el máximo aumento de diámetro de los agujeros de PR (140 nm en este caso), queda limitado por el espesor de la película de dicha PR.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
HSQ	-	CF ₄	15	10	150	5 min
ARC	-	O ₂	15	10	100	4 min

Tabla 5. Procesos RIE para la formación de un patrón de pilares de HSQ

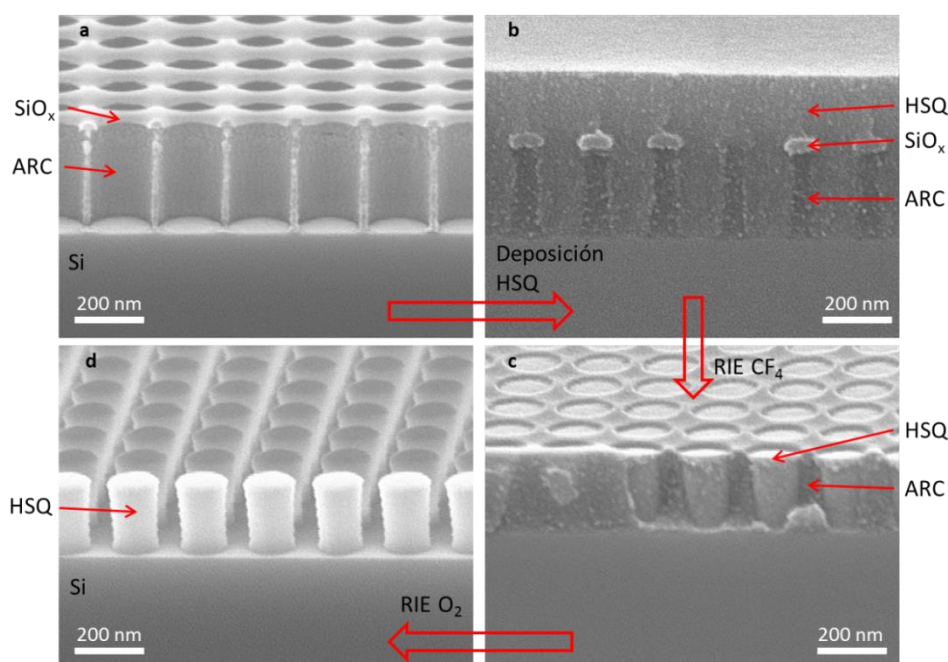


Figura 5.5. Micrografías que reflejan el proceso utilizado para la formación del patrón de pilares de HSQ: a) patrón de agujeros de ARC y SiO_x; b) deposición de HSQ sobre el anterior patrón; c) grabado del HSQ hasta el ARC; d) patrón de pilares de HSQ sobre Si

5.2.2.4. Formación de los conos de sílice

Una vez formado el patrón de pilares de HSQ se procede a su transferencia a las siguientes capas, es decir, a la película de Si primero y al sustrato finalmente. Para la transferencia al Si se utiliza un proceso RIE con el gas HBr debido a la elevada selectividad entre el Si y el HSQ que presenta. Los parámetros utilizados en este proceso RIE se recogen en la Tabla 6.

El último paso del proceso es la transferencia de este patrón de pilares de Si al sustrato en forma de conos de sílice de alta RA. La selectividad y la pasivación de este proceso RIE son los dos principales aspectos a tener en cuenta para la formación de los conos. Por un lado, la selectividad entre el material utilizado como máscara (Si) y el material a grabar (sílice) es la clave para conseguir RA altas, de manera que a mayor selectividad entre estos materiales mayor RA tendrán los conos, teniendo en cuenta que la máscara también tiene que ser grabada. Por otro lado, la pasivación formada sobre toda la superficie durante el proceso RIE afecta a la pendiente con la que se transfieren los motivos. Teniendo esto en cuenta, se elige para esta transferencia el gas CHF₃

porque proporciona una buena selectividad entre Si y sílice, y forma una pasivación adecuada para la formación de los conos.

Una vez elegido el gas a utilizar, la potencia RF es el parámetro del proceso RIE que más influye en la selectividad y en la pasivación, ya que afecta al *sputtering* del proceso. Este *sputtering* ataca a la capa de pasivación que se deposita en la superficie horizontal del sustrato, haciendo posible el grabado de éste. Sin embargo, por la naturaleza del proceso, no ataca a la pasivación que se produce en las paredes laterales de los motivos, y esto hace que las bases de los mismos se acerquen unas a otras progresivamente durante el proceso de grabado. La combinación de este acercamiento de las bases con la RA creciente de los motivos hace que la velocidad de grabado disminuya e incluso llegue a ser nula cuando las bases de los motivos se tocan unas con otras. Las dos razones principales para que suceda este efecto, según Gottscho et. al. y Kiihamäki et. al., son: la pérdida de iones debido a las reacciones con las paredes; y la limitación de grabado de la pasivación debido a la proximidad de los motivos [70][71].

Para reducir la reflectancia es muy importante conseguir que las bases de los conos se toquen unas con otras, para que el salto de medio entre el aire y la sílice sea más continuo. Así, como el periodo de la nanoestructura está fijado en 200 nm, las bases de los conos serán también 200 nm, siendo entonces la RA directamente proporcional a la altura de los conos. Se ha variado la potencia RF en este último proceso RIE entre 50 W y 450 W con el fin de obtener la máxima RA utilizando la máscara de pilares de Si formada anteriormente (véase Figura 5.6). Para valores de potencia RF bajas, la altura de los conos no es muy alta, debido a que el *sputtering* tiene poca influencia en el proceso y la capa de pasivación horizontal no se graba suficiente, tocándose las bases de los conos demasiado pronto. Conforme se aumenta la potencia, la altura obtenida va aumentando al aumentar el *sputtering*, hasta que llega a un máximo de 1,4 μm utilizando una potencia de 260 W. Si se sigue aumentando esta potencia, la altura final de los conos empieza a disminuir de nuevo, estando por ejemplo en torno a 800 nm con 375 W. Esto es debido a que al aumentar la potencia, la selectividad entre estos materiales se reduce y la máscara se consume más rápido que a potencias menores.

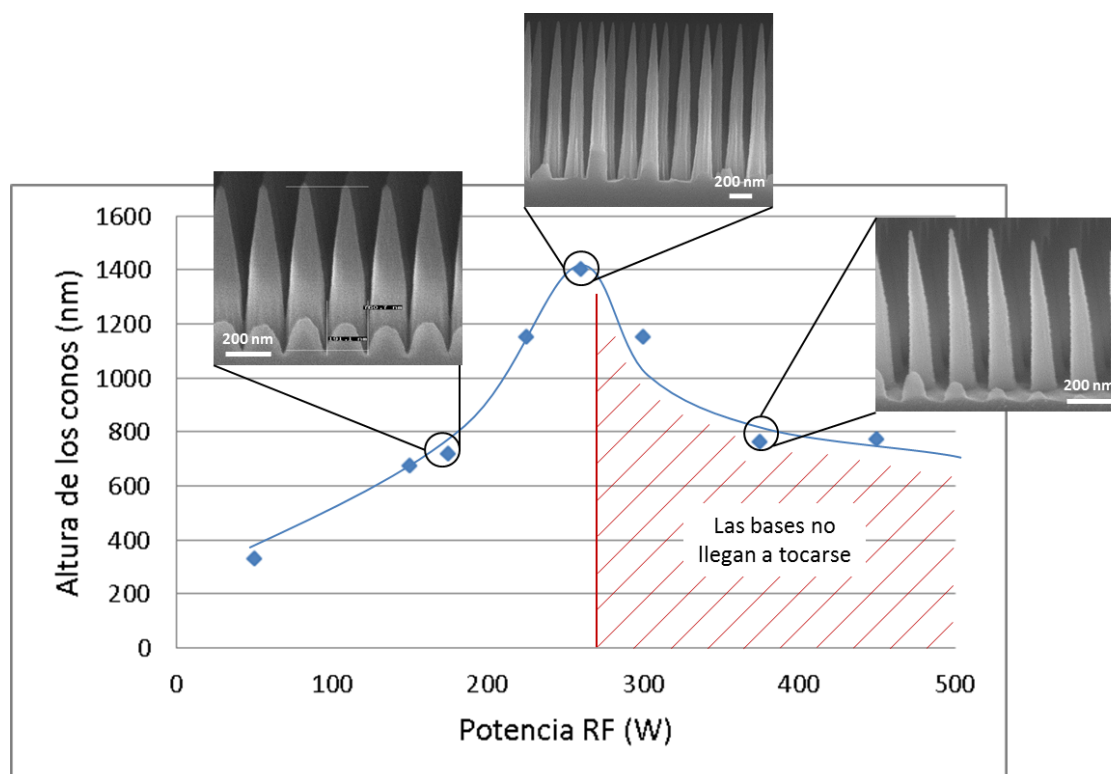


Figura 5.6. Gráfica que relaciona la altura conseguida en los conos en función de la potencia RF utilizada en el proceso RIE de CHF_3 , con imágenes SEM de algunas de las pruebas realizadas

La Tabla 6 recoge los parámetros de estos últimos procesos RIE para la formación de los conos. Con este proceso, se consigue fabricar nanoestructuras periódicas de sílice con forma de conos de RA 7, con 200 nm de periodo, 200 nm de diámetro de base y 1,4 μm de altura. La Figura 5.7 muestra tres imágenes SEM de la nanoestructura final con RA 7.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
Si	HSQ	HBr	20	15	50	23 min
SiO_2	Si	CHF_3	15	10	260	50 min

Tabla 6. Procesos RIE para la transferencia del patrón de pilares de HSQ al Si y la formación de los conos de sílice

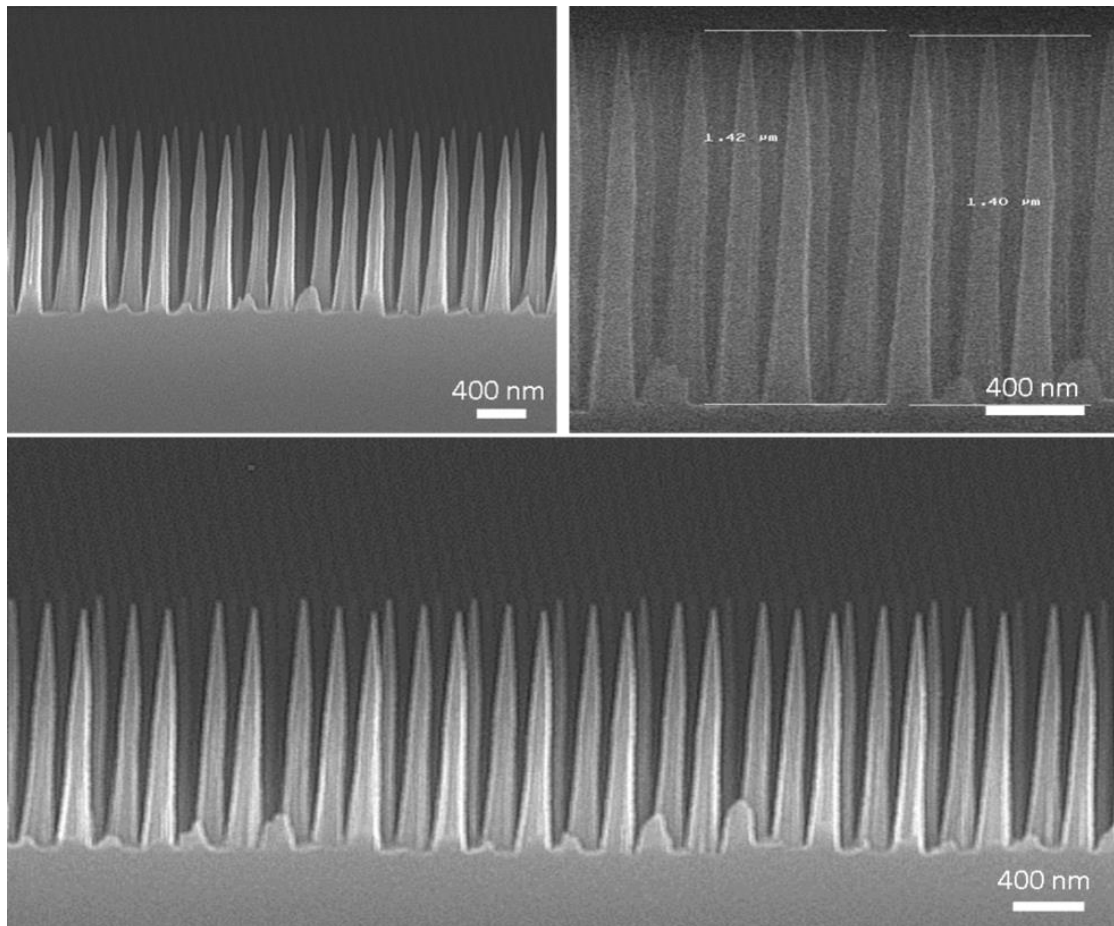


Figura 5.7. Imágenes SEM de la muestra después del grabado final que presentan una nanoestructura periódica de conos de sílice con RA 7 (altura 1,4 μm y diámetro de base 200 nm)

La Figura 5.8 refleja esquemáticamente las etapas del proceso de fabricación desarrollado, con imágenes SEM de algunos de los pasos intermedios de la fabricación. Este proceso de fabricación fue presentado en el congreso internacional *Optical MEMS and Nanophotonics*, en Banff (Canadá) en agosto de 2012, bajo el título “*Fabrication of Ultra High Aspect Ratio Silica Nanocone Arrays by Multiple Shrinking Mask Etching*” [72].

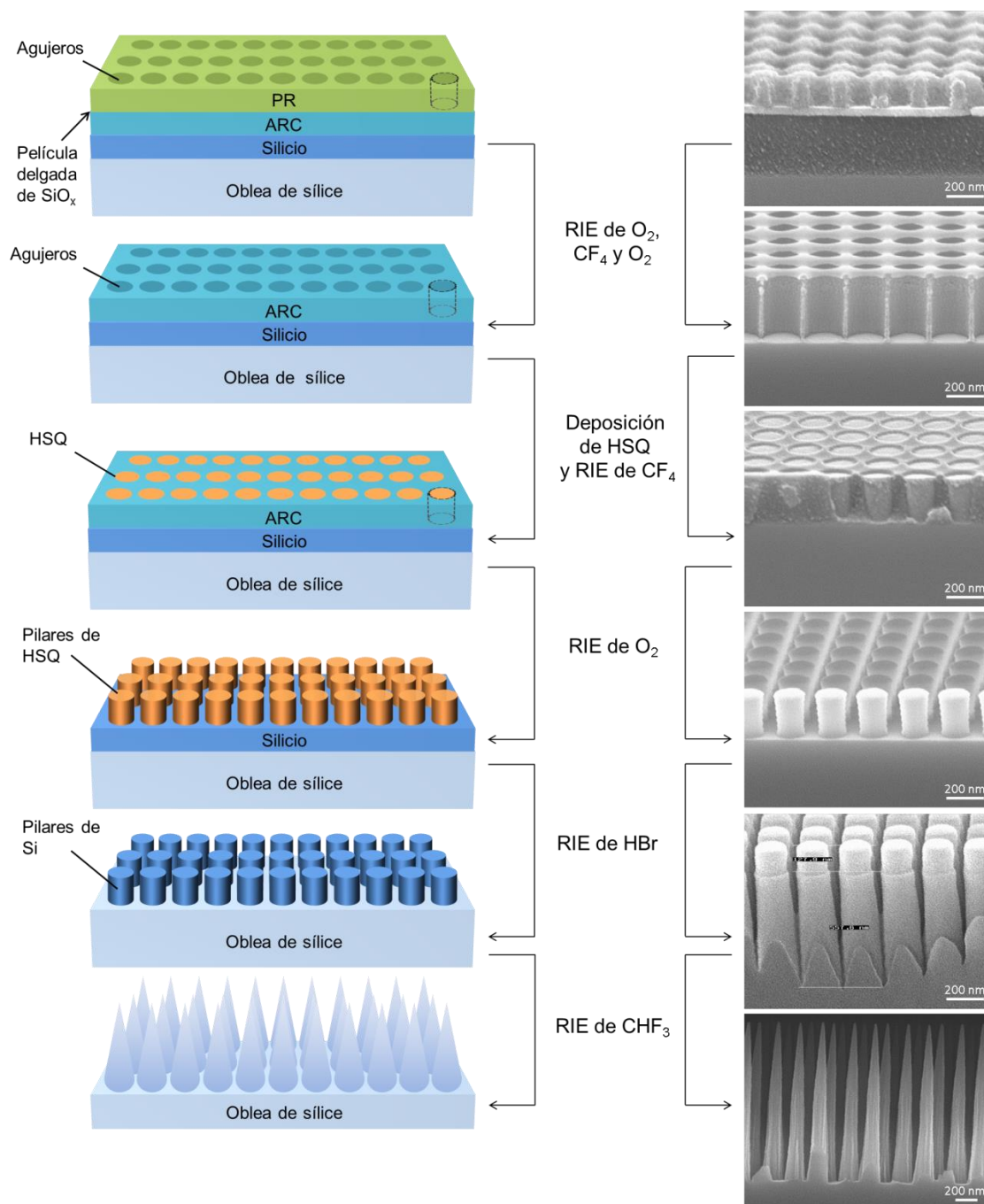


Figura 5.8. Esquema del proceso de fabricación completo de conos de sílice de RA 7 junto con imágenes SEM ilustrativas de cada paso del proceso

5.2.3. Nanoconos de sílice de relación de aspecto 3

5.2.3.1. Simplificación del proceso de fabricación

Los procesos utilizados hasta el momento para este tipo de estructuras son relativamente costosos en tiempo ya que necesitan muchas etapas de deposición y grabado de diferentes materiales. Por ello, con el fin de facilitar la industrialización de este desarrollo, en esta sección se simplifican estos procesos de fabricación de conos intentando mantener una RA suficientemente alta para conservar unas buenas propiedades anti-reflexión. Atendiendo a varios resultados de simulación [25][72], unos conos de 600 nm de altura y 200 nm de diámetro de base ($RA = 3$), aumentan la transmitancia media en el espectro entre 375 nm y 1.300 nm de longitud de onda desde un 70% en superficies de sílice sin nanoestructurar, hasta un 95% de transmitancia media con un ángulo de incidencia de 60° .

Manteniendo el CHF_3 como gas, por sus buenas características para formar nanoconos en sílice, sería necesaria una máscara que permita grabar 600 nm de altura. De resultados anteriores, se sabe que puede conseguirse una selectividad entre el ARC XHRiC y la sílice en torno a 2,5, y el espesor típico necesario en la película de este ARC está en torno a los 250 nm, por lo que sería factible conseguir conos con RA en torno a 3 usando pilares de ARC como máscara. Esto supondría una importante simplificación del proceso al eliminar tanto la película de Si y su grabado, como la formación del patrón de pilares de HSQ.

5.2.3.2. Stack, LIL y primeras transferencias

Al igual que el proceso descrito en el apartado anterior, este proceso de fabricación se realiza sobre obleas de sílice fundida de 10 cm de diámetro, limpiadas con piraña antes de comenzar con la preparación del *stack*.

La primera capa a depositar es el ARC, XHRiC-16 en este caso, cuyo espesor óptimo se calcula mediante el programa RGUI del mismo modo que en el anterior proceso, dando como resultado en este caso un mínimo de reflectancia de 2,5% para un espesor de 250 nm. Este valor de reflectancia es superior al obtenido en otros *stacks* (normalmente por debajo del 1%), pero se comprueba que no supone un inconveniente para la LIL. Este espesor de ARC de 250 nm se consigue mediante *spin coating* con una velocidad de giro de 1.300 rpm y sobre este ARC se deposita por EBE una película de 20 nm de SiO_x . A continuación, como primera aproximación, se deposita una película de 200 nm de espesor de PR positiva PFI-88, de nuevo por *spin coating*, para obtener un patrón de pilares que pueda transferirse directamente al ARC y usarse como máscara para la formación de los conos.

El periodo deseado es el mismo, 200 nm, por lo que la configuración del MZ se mantiene con los haces incidiendo en la muestra con una dirección de propagación que forma un ángulo $\theta = 54,34^\circ$ con la normal de la misma, según la Ecuación 1. Se

expone la muestra con una dosis doble de $2 \times 10^3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, girando la muestra 90° entre ambas exposiciones para obtener un patrón de red cuadrada. A continuación se revela la muestra utilizando una disolución de TMAH al 2,1% durante 1 min a TL. En este revelado se disolverán las zonas de la película de PR que han sido expuestas a la luz láser, formando un patrón de pilares de 100 nm de diámetro con una periodicidad de 200 nm (véase Figura 5.10.a).

Este patrón de pilares se transfiere a las siguientes capas de SiO_x y ARC utilizando RIEs con los mismos gases que en el apartado anterior, es decir, CF_4 y O_2/He . La Tabla 7 recoge los parámetros utilizados en estas transferencias, con las que se obtiene un patrón de pilares de ARC de 70 nm de diámetro y 250 nm de altura (véase Figura 5.10.b).

5.2.3.3. Formación de los conos de sílice

Es necesario adaptar a este caso el estudio realizado y presentado en la sección 5.2.2.4 sobre la formación de los conos de sílice por el hecho de utilizar máscaras diferentes, ya que los valores de potencia RF afectan de diferente forma. Por ello, se realiza un estudio de la influencia de la potencia sobre la altura que se consigue en los conos para encontrar su máximo, variando dicha potencia en el proceso RIE de CHF_3 entre 50 W y 225 W (véase la Figura 5.9).

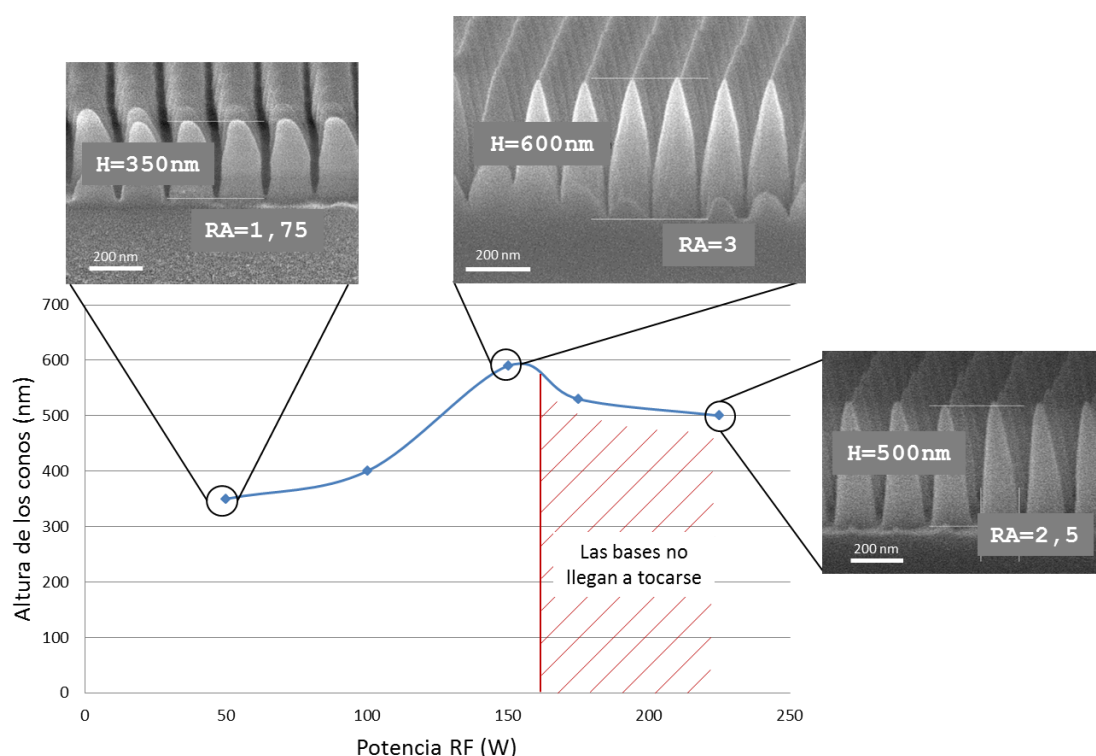


Figura 5.9. Gráfica que relaciona la altura conseguida en los conos, utilizando ARC como máscara, en función de la potencia RF del proceso RIE de CHF_3 . Se muestran también imágenes SEM de algunas de las pruebas realizadas

Se observa un comportamiento similar al de la gráfica de la Figura 5.6, explicado en el apartado anterior. En este caso, se observa una altura de los conos de 350 nm para una potencia de 50 W, de 500 nm utilizando 225 W, y se obtiene un máximo de altura de los conos de 600 nm con 150 W, es decir, la RA 3 buscada sin necesidad de probar otras PR o procesos más complicados. En la Tabla 7 se recogen los parámetros RIE utilizados en este proceso de fabricación, y la Figura 5.10 refleja esquemáticamente las etapas del proceso de fabricación desarrollado, con imágenes SEM de algunos de los pasos intermedios de la fabricación. Además, la Figura 5.11 muestra dos micrografías de la nanoestructura final, en forma de conos de RA 3 con una altura de 600 nm, un diámetro de base de 200 nm y un periodo de 200 nm.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
SiO _x	PR	CF ₄	15	10	150	90 s
ARC	SiO _x	O ₂ / He	8 / 16	10	200	2 min
SiO ₂	ARC	CHF ₃	15	10	150	35 min

Tabla 7. Procesos RIE para la transferencia del patrón de pilares de PR al SiO_x y al ARC, y para la formación de los conos de sílice

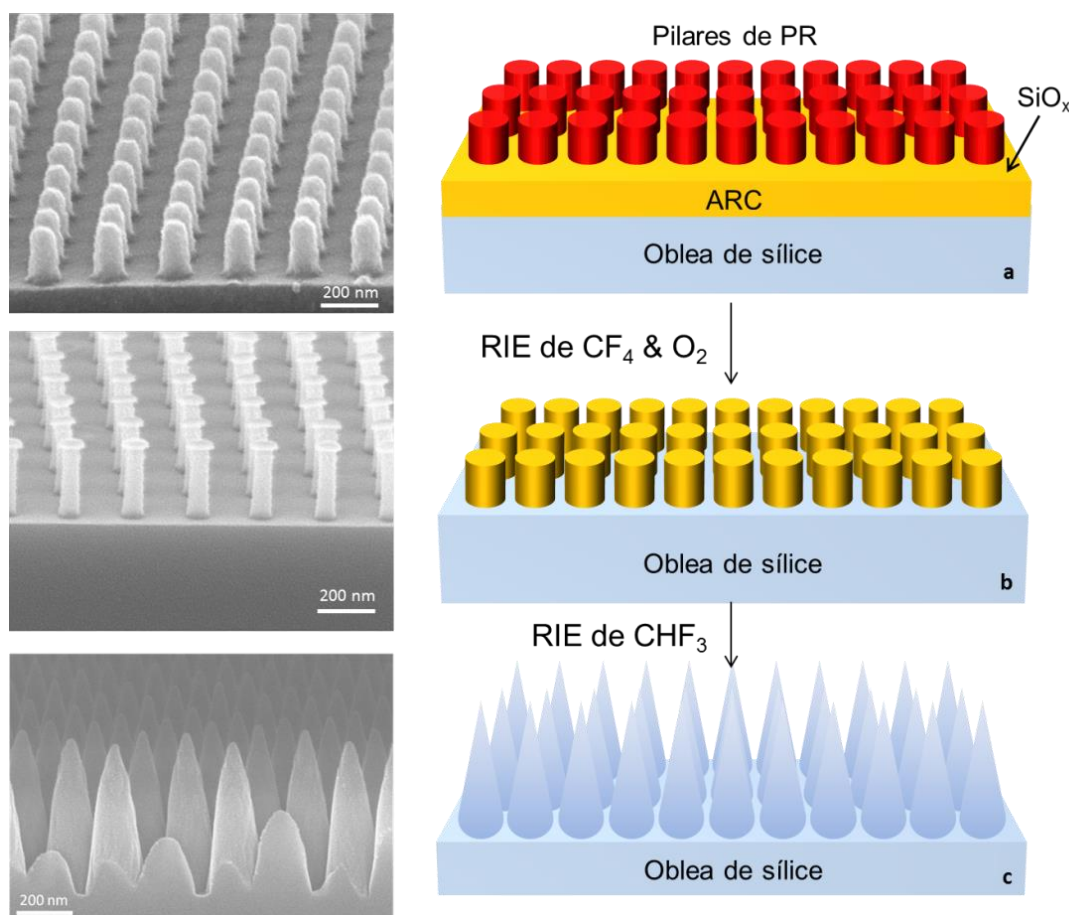


Figura 5.10. Esquema del proceso de fabricación completo de conos de sílice de RA 3 junto con imágenes SEM ilustrativas de cada paso del proceso: a) patrón de pilares en PR; b) patrón de pilares en ARC y SiO_x; c) nanoconos de sílice

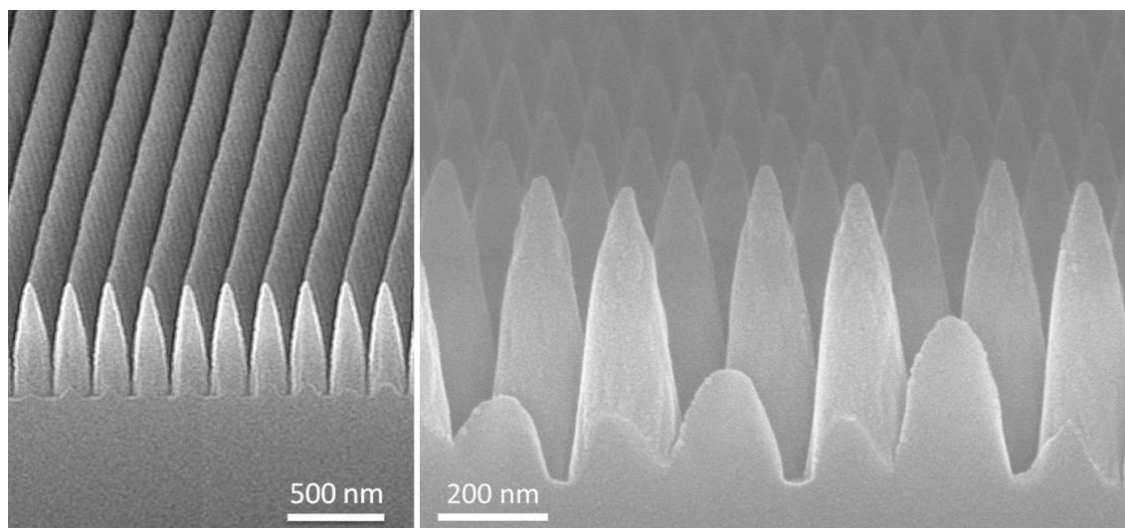


Figura 5.11. Imágenes SEM con diferentes magnificaciones de la nanoestructura final con forma de conos de RA 3

De este modo, se desarrolla un proceso de fabricación de nanoconos de RA 3 que no necesita del subproceso de formación de pilares de HSQ para su transferencia a la película de Si, ni la deposición inicial de esta película. Además, se parte de la formación de pilares directamente en una PR positiva, lo que simplifica todavía más el proceso. Así, como se observa esquemáticamente en la Figura 5.12, con el desarrollo de este proceso se simplifica el presentado en la sección anterior pasando de un proceso de 14 etapas a un proceso de 8 etapas. Esto supone una reducción del tiempo de fabricación de un 40%.

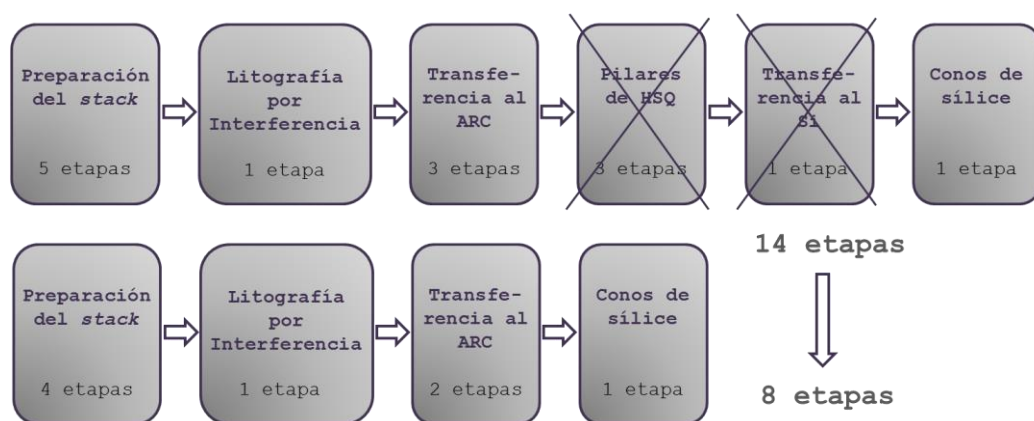


Figura 5.12. Esquema que muestra la reducción en número de etapas del proceso de fabricación de conos de RA 3 (abajo) respecto al de conos de RA 7 presentado en la sección 5.2.2 (arriba)

Una vez se ha nanoestructurado una de las superficies de la oblea, ésta se protege cubriéndola con una capa gruesa de entre 4 y 5 μm de espesor de la PR S1822 depositada por *spin coating*, con una velocidad de giro de 1.000 rpm durante 1 min y un horneado de 90°C durante 30 min. Después de proteger la nanoestructura, se repite exactamente el mismo proceso de fabricación recién descrito sobre la otra cara de la oblea. De este modo, se ha fabricado una oblea de sílice de 10 cm de diámetro completamente nanoestructurada por sus dos caras con conos de RA 3. La Figura 5.13

muestra una fotografía de esta oblea a la derecha, junto con otra oblea de sílice sin nanoestructurar a la izquierda. El cambio de color del fluorescente reflejado se debe al efecto anti-reflexión que presenta la oblea nanoestructurada.

La gráfica de la Figura 5.14 presenta las medidas de transmitancia realizadas entre 300 nm y 800 nm de longitud de onda, utilizando un espectrofotómetro con incidencia de luz normal a la muestra, y comparando esta transmitancia entre una oblea sin nanoestructurar, una oblea nanoestructurada por una cara y una oblea con nanoconos en ambas caras. Se observa un aumento desde un 93% de transmitancia media en el espectro visible en una oblea sin nanoestructurar, hasta más de un 98% en la oblea que tiene conos en ambas caras, llegando a ser incluso un 99% entre 400 nm y 500 nm de longitud de onda.

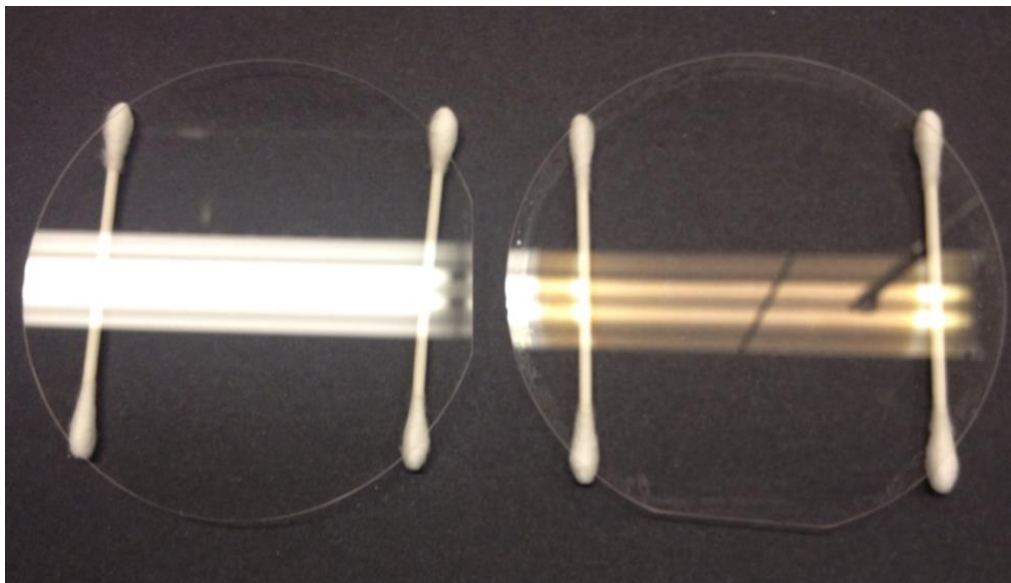


Figura 5.13. Fotografía que muestra el efecto anti-reflexión frente a la luz de un fluorescente de una oblea de sílice de 10 cm de diámetro nanoestructurada con conos de RA 3 por ambas caras (derecha) en comparación con una oblea sin nanoestructurar (izquierda)

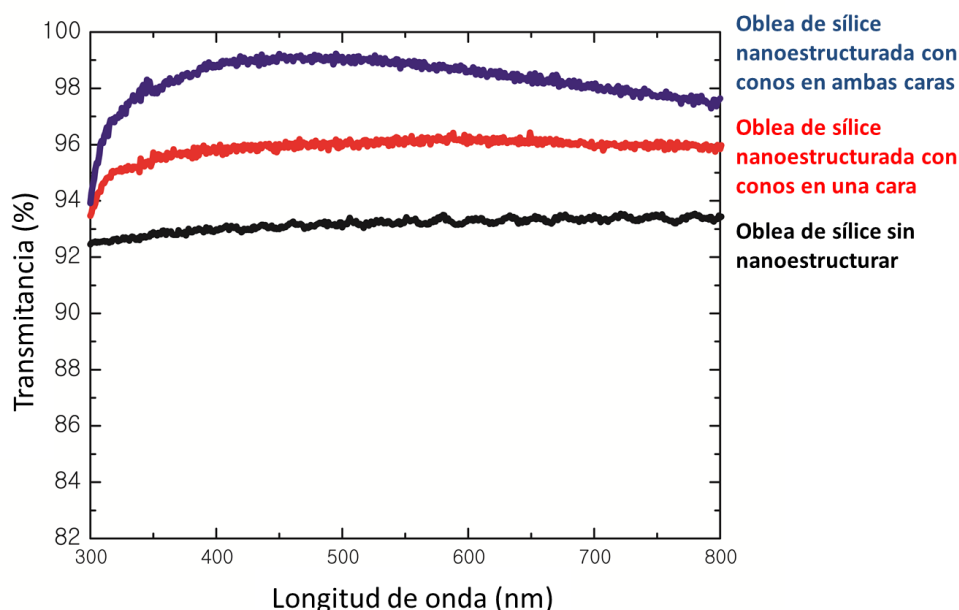


Figura 5.14. Comparación de transmitancia a incidencia normal entre una oblea de sílice sin nanoestructurar (negro), una oblea nanoestructurada con conos de RA 3 por una cara (rojo) y una oblea nanoestructurada por ambas caras (azul)

Este proceso de fabricación junto con la caracterización óptica de la oblea fabricada fueron presentados como contribución oral en el congreso internacional *Micro and Nano Engineering*, en Toulouse (Francia) en septiembre de 2012, bajo el título “*Simple and Low-Cost Fabrication Process of High Aspect Ratio Periodic Nanocone Structures*” [73]. Además, una versión ampliada de estos resultados será objeto de una próxima publicación.

5.2.4. Nanoconos de silicio

El trabajo sobre fabricación de nanoconos en sílice presentados en las secciones anteriores, ha sido la base para poder desarrollar procesos de fabricación de nanoconos en otros materiales. A continuación se presenta el trabajo realizado para fabricar nanoconos en silicio.

5.2.4.1. Conos mediante gas HBr

Sobre una oblea de Si y partiendo de unos agujeros de PR, puede formarse un patrón de pilares de HSQ según lo explicado en las secciones 5.2.2.2 y 5.2.2.3. Este patrón puede utilizarse como máscara para transferirlo al Si mediante RIE utilizando el gas HBr. Con una optimización de los parámetros de este proceso RIE, puede conseguirse que esta transferencia al Si se realice en forma de conos. De este modo, a través de esta adaptación del proceso de fabricación descrito en el apartado 5.2.2, se nanoestructuran sustratos de Si con conos con un periodo de 170 nm, un diámetro de base de 170 nm y una altura de 1,64 μm , es decir, con una RA de 9,6. La reflectancia de esta superficie, caracterizada por espectrofotometría, es inferior al 4% en un amplio

espectro de 200 nm a 2 μm de longitud de onda, presentando valores inferiores al 0,1% en el rango de 200 nm a 650 nm.

Este proceso de fabricación junto con la caracterización óptica de la muestra fabricada fueron presentados en el congreso internacional *Micro and Nano Engineering*, en Londres (UK) en septiembre de 2013, bajo el título “*Simple fabrication of ultra-high aspect ratio nanostructures with ultra-low reflectivity over broad wavelength ranges*” [74]. También han sido publicados en el artículo que se presenta en el apartado 5.2.4.3.

5.2.4.2. Conos mediante gas CHF_3

Todos los procesos de fabricación presentados hasta ahora en este capítulo se desarrollan en el NSL de MIT. Sin embargo, en el laboratorio de FideNa/Cemitec no se dispone del mismo equipamiento que en el NSL, por lo que se procede a la adaptación de estos procesos a las herramientas disponibles. Así, se presenta en este apartado un proceso de fabricación de nanoconos en Si alternativo al presentado en la sección anterior.

Se decide partir del gas CHF_3 por sus conocidas ventajas en cuanto a la pasivación observadas en la fabricación de conos de sílice. Sin embargo, la velocidad de grabado del HSQ utilizando este gas es mucho mayor que la del Si, por lo que no se puede utilizar un patrón de pilares de HSQ como máscara si se quieren fabricar conos de alta RA. Se decide utilizar Cr como máscara, cuya selectividad respecto al Si en procesos RIE con base F es muy alta. Como ya se ha explicado en secciones anteriores, para la formación de los conos es necesario que la máscara se consuma por completo por lo que debido a esta elevada selectividad, los pilares de Cr utilizados como máscara no deben tener grandes dimensiones. Teniendo en cuenta esto, se decide utilizar un proceso de *lift-off* para la formación de un patrón de pilares de Cr sobre el Si.

El sustrato utilizado para este proceso es una oblea de Si de 10 cm de diámetro sobre la que se deposita la tri-capa común de todos los procesos. En este caso se depositan 200 nm del ARC XHRiC-16 por *spin coating* con una velocidad de giro de 1.300 rpm, una película de 20 nm de espesor de SiO_x por EBE y una película de unos 200 nm de espesor de la PR PS4 de nuevo por *spin coating*. Como se va a realizar un proceso de *lift-off* para obtener un patrón de pilares de Cr, es necesario comenzar con un patrón de agujeros, por lo que se utiliza una PR negativa.

Una vez preparado el *stack*, se procede a la litografía mediante un LLM. El conjunto de espejo y porta-muestras se fija en un ángulo tal que el haz láser incide en la muestra con un ángulo de $40,54^\circ$ respecto a su normal. Esto da como resultado un patrón con un periodo de 250 nm según la Ecuación 1. Se expone la muestra a una dosis doble de $2 \times 22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, girando la muestra 90° entre ambas exposiciones. A continuación se realiza un PEB de 110°C durante 90 s, y se sumerge la muestra en el revelador CD-26

durante 1 min a TL. El patrón de agujeros obtenidos en la PR tiene una distribución en red cuadrada con un periodo de 250 nm y un diámetro de 100 nm (véase Figura 5.15.a).

El diámetro de los agujeros se aumenta hasta 110 nm mediante un RIE de O_2 para transferirlos a continuación al SiO_x y al ARC mediante RIEs de CF_4 y O_2 respectivamente (véase Figura 5.15.b). Los parámetros utilizados en estos procesos RIE pueden verse en la Tabla 8. A continuación se realiza el proceso de *lift-off*, depositando por EBE una película de Cr y eliminando el patrón de sacrificio, compuesto por ARC y SiO_x , mediante la disolución SC1 de RCA. Se realiza en este punto un estudio para conocer la altura de la máscara de Cr necesaria para la correcta formación de los conos, variando el espesor de la película de Cr de 5 nm a 50 nm y realizando pruebas en la transferencia final de los conos. Se observa que el espesor óptimo de esta película de Cr es 30 nm por lo que, después del proceso de *lift-off*, queda sobre el Si un patrón de discos de Cr de 30 nm de altura y 110 nm de diámetro (véase Figura 5.15.c), que se utiliza como máscara para la formación de conos en el Si.

Como la velocidad de grabado del Si utilizando CHF_3 es baja, se decide realizar una mezcla de este gas con otros gases con base F con la intención de añadir más átomos de F que ataquen al Si. En esta mezcla, se mantiene como predominante el CHF_3 para que la pasivación que produce ayude a la formación de los conos. Después de varias pruebas con diferentes concentraciones de CHF_3 , CF_4 y SF_6 , además de la optimización del resto de parámetros del proceso, se obtiene como mezcla de gases óptima 30 sccm de CHF_3 y 2 sccm de SF_6 . La Tabla 8 muestra los parámetros utilizados en este proceso RIE utilizado para la formación de conos de Si.

Siguiendo este proceso, se consigue nanoestructurar Si con forma de conos, con una periodicidad de 250 nm, un diámetro de base de unos 200 nm y una altura de 1 μm , es decir, con una RA de 5. La Figura 5.15 muestra un esquema del proceso de fabricación desarrollado, junto con algunas micrografías de la muestra a lo largo del proceso y la Figura 5.16 muestra una micrografía de la nanoestructura final.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O_2	20	10	25	30 s
SiO_x	PR	CF_4	20	10	75	2 min
ARC	SiO_x	O_2	20	10	75	3 min
Si	Cr	CHF_3/SF_6	30 / 2	10	25	180 min

Tabla 8. Procesos RIE para el aumento de diámetro de los agujeros del patrón de PR, para la transferencia de dicho patrón al SiO_x y al ARC, y para la formación de los conos de Si

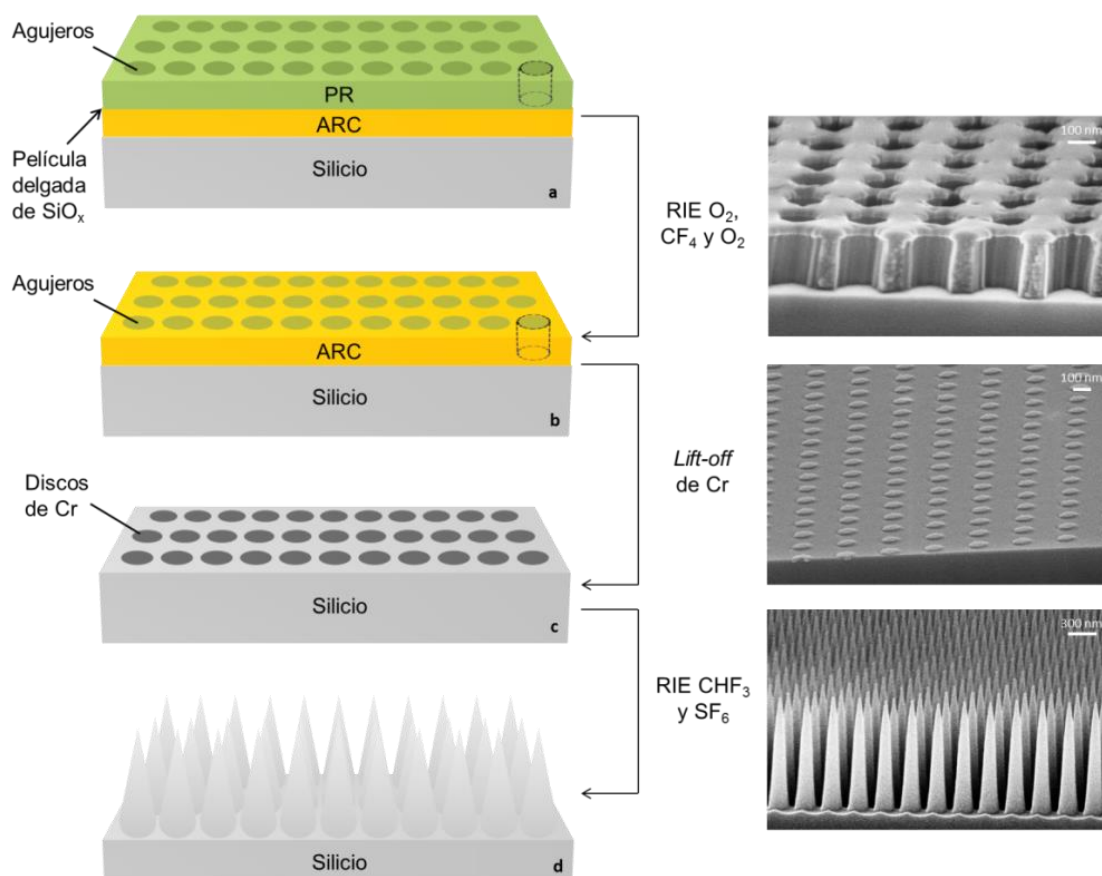


Figura 5.15. Esquema del proceso de fabricación completo de conos de Si junto con imágenes SEM ilustrativas de algunos de los pasos del proceso: a) patrón de agujeros de PR; b) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; c) patrón de discos de Cr; d) nanoconos de Si

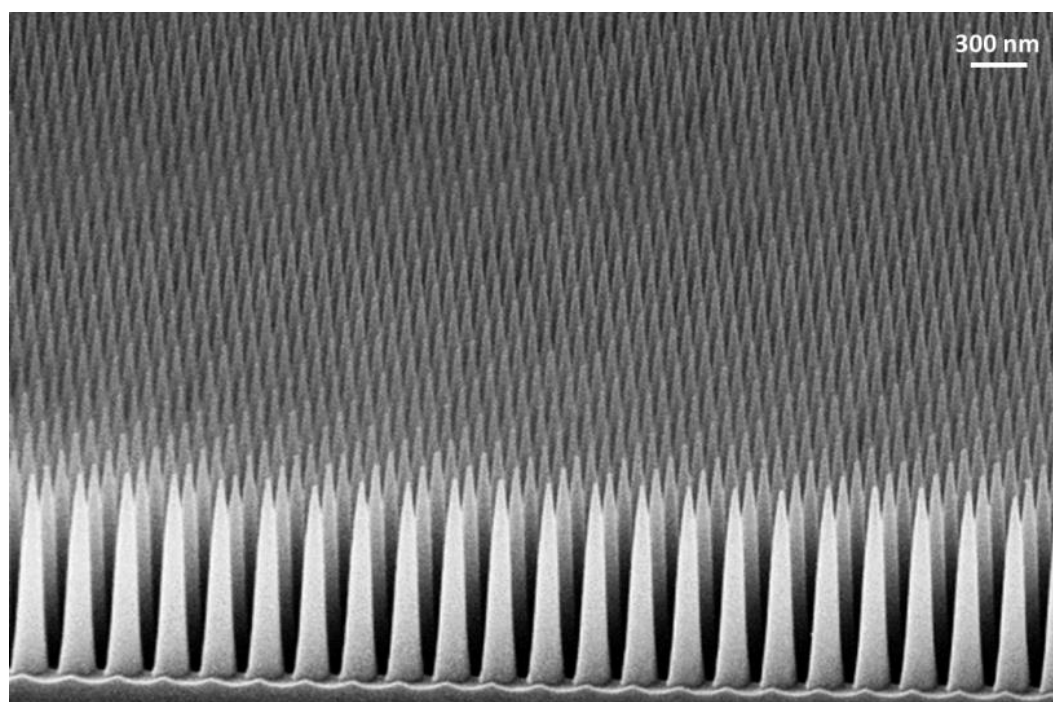


Figura 5.16. Imagen SEM de la nanoestructura de conos de Si con RA 5 fabricada mediante este proceso

5.2.4.3. Artículo I: Nanoconos de silicio

“Simple fabrication of ultrahigh aspect ratio nanostructures for enhanced antireflectivity”

S. Dominguez, **I. Cornago**, J. Bravo, J. Pérez-Conde, H. J. Choi, J-G. Kim y G. Barbastathis

Artículo publicado en la revista *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 32(3), Mayo/Junio 2014.

La contribución del autor a este artículo ha sido el soporte en el desarrollo de todo el proceso de fabricación, gracias al conocimiento adquirido en los trabajos de nanoconos sobre sílice.

Simple fabrication of ultrahigh aspect ratio nanostructures for enhanced antireflectivity

Sagrario Dominguez^{a)}

CEMITEC, Noain 31110, Spain and Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02319

Ignacio Cornago and Javier Bravo

CEMITEC, Noain 31110, Spain

Jesús Pérez-Conde

Department of Physics, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain

Hyungryul J. Choi and Jeong-Gil Kim

Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02319

George Barbastathis

Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02319; Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART) Center, Singapore 117543; and Shanghai Jiao Tong University–University of Michigan Joint Institute, Shanghai 200240, China

(Received 31 January 2014; accepted 11 March 2014; published 26 March 2014)

In this work, the authors present a novel fabrication process to create periodic nanostructures with aspect ratio as high as 9.6. These nanostructures reduce spectral reflectance of silicon to less than 4% over the broad wavelength region from 200 to 2000 nm. At the visible range of the spectrum, from 200 to 650 nm, reflectivity is reduced to less than 0.1%. The aspect ratio and reflectance performance that the authors achieved have never been reported before for ordered tapered nanostructures, to our knowledge. © 2014 American Vacuum Society. [<http://dx.doi.org/10.1116/1.4869302>]

I. INTRODUCTION

Nanostructured surfaces have been widely studied to improve the optical properties of both absorptive and transparent materials, such as Si, GaAs, and fused silica.^{1–3} Due to the subwavelength feature size, nanostructures behave as an effective medium with a gradient refractive index, suppressing light reflection at material interfaces through adiabatic impedance matching.^{1,2,4–6}

In the case of silicon, many efforts have been undertaken to improve light absorption by texturizing the surfaces. Previous reported solutions achieved reflectance under 1% in the visible wavelength region, but extending these properties to broader bands remained challenging.^{7,8} Random distributions of tapered nanostructures are preferred to achieve broadband low reflectance. In fact, most of the black silicon fabrication reported in photovoltaic related literature is based on this kind of structures.^{9,10} However, low reflectivity is also achievable using periodic nanostructures, which are more advantageous as they are more controllable, reproducible, and eliminate possibilities for scatter.^{11,12}

The geometry of the nanostructures is the key to create surfaces with improved optical properties. To minimize light reflection, it is particularly important to gradually taper the structures with small diameter and large height so as to smoothen the refractive index profile: The higher aspect ratio of nanocone structures (i.e., the ratio of nanocone height to the base diameter) the surface has, the less reflectance it exhibits.^{2,13,14} With this purpose, high aspect ratio periodic

nanocones have been recently fabricated to increase light transmissivity of glass. Using a multiple shrinking mask etching process, nanocones with an aspect ratio as high as 7 have been successfully fabricated directly on top of a fused silica wafer.¹⁵ Nanoimprint lithography has subsequently been used to replicate these structures in alternate materials to improve their reflectivity.^{16,17}

In this work, we present a novel fabrication process based on a single shrinking mask etching step to create periodic nanocones with ultrahigh aspect ratios up to 9.6, in order to achieve ultimate antireflectivity on the surface of silicon in a simpler way compared to the previous works. These nanocones exhibit broadband antireflectivity in the wavelength range between 200 and 2000 nm. Besides, in the visible wavelength range, the reflectance is suppressed almost entirely, to less than 0.1%, thanks to the high aspect ratio. The tapered nature of periodic nanocone arrays makes them suitable for nanoimprint lithography for replication in alternate materials, as in our earlier work,^{16,17} broadening the possible applications and promoting the scalability of the technology.¹⁸

II. EXPERIMENT

The optical behavior of different silicon nanocones has been simulated using the FDTD (i.e., finite-difference time-domain) based software OPTIFDTD. In the simulation model, the diameter of the cone base is fixed to be the same as the period and the top of the cone is reduced to a point. While the period of the structure is set to the minimum value achievable with our fabrication method, 170 nm, three

^{a)}Electronic mail: sdominguez@cemitec.com

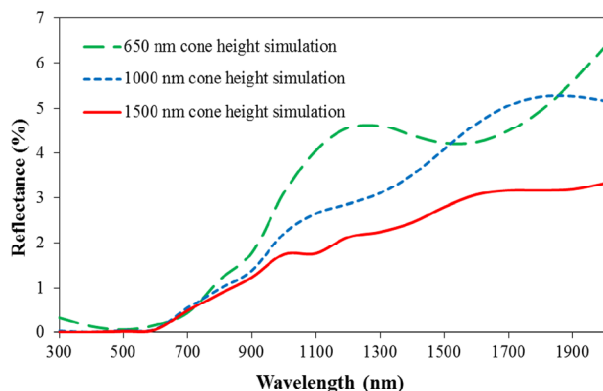


FIG. 1. (Color online) Simulated total reflectance for periodic nanocones with three different heights: 650, 1000, and 1500 nm.

different cone heights are considered. As the height of the cone increases, the change of the effective refractive index between air and silicon becomes smoother and the reflectance occurred at the optical interface decreases, as expected. Figure 1 shows the simulated reflectance for three different heights: 650, 1000, and 1500 nm. The three structures have reflectance lower than 1% between 300 and 800 nm and lower than 7% in the whole studied spectral range from 300 to 2000 nm. Besides, the reflectance is less than 0.1% over the wavelength region from 300 to 600 nm for the nanocones of 1000 nm and 1500 nm height. As expected, minimum reflectance is obtained from the 1500 nm height nanocones, totaling reflected energy of less than 3.5% in the entire simulated range from 300 to 2000 nm.

The height of the nanocone should be chosen according to the desired application. In the case of the photovoltaic field, very high aspect ratio structures are not necessarily

required as they can negatively affect the charges collection and recombination.^{19,20} Besides, as the silicon band gap is at 1150 nm, it is not necessary to reduce reflectance for higher wavelengths. Therefore, the silicon nanocones of 650 nm or 1000 nm height could be enough for solar cell applications. However, higher aspect ratio is still desirable for applications with more broadband antireflection requirements, such as wide-band detector or microwave absorber.^{21,22}

The fabrication process for ultrahigh aspect ratio nanocone arrays is shown in Fig. 2. First, a trilayer for interference lithography is deposited on top of a silicon wafer: an antireflective coating (ARC, XHRiC-16, Brewer Science, Inc.) to minimize the reflection of light during laser exposure, a thin SiO₂ layer for improving the pattern transfer to the ARC, and a negative photoresist layer (THMR-iN PS4 MG, TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD) where the pattern is initially recorded. Then, the sample is illuminated with a laser light source at 325 nm wavelength by using a Lloyd's Mirror interferometer lithographic setup, and after that, the exposed photoresist is developed to obtain a periodic array of holes (Fig. 2.1). In the second step (Fig. 2.2), this pattern is transferred to the SiO₂ interlayer and subsequently to the ARC with CF₄ and O₂ reactive ion etching (RIE), respectively. Subsequently, hydrogen silsesquioxane (HSQ14, Dow Corning) is spun on the ARC holes and baked at 200 °C (Fig. 2.3). Part of this layer fills the ARC holes, while the rest remains on top surface of ARC. The HSQ excess layer on top of the ARC is first removed by CF₄ RIE (Fig. 2.4), and then, the remaining ARC is removed by O₂ RIE obtaining a pattern of HSQ posts over the silicon (Fig. 2.5). This pattern is used as a shrinking mask to create the silicon nanocones during HBr RIE (Fig. 2.6). HSQ posts are a good mask since the HSQ etch rate is slower than that of Si

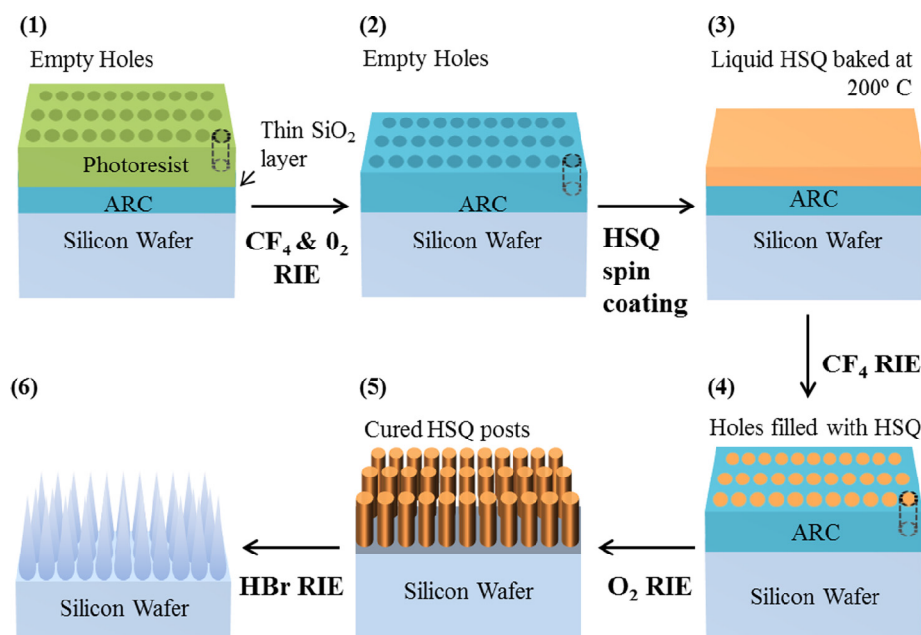


FIG. 2. (Color online) Fabrication process followed to fabricate nanocones with aspect ratios as high as 9.6. The process is based in laser interference lithography (LIL) and RIE.

in HBr plasma, and it also shrinks laterally while Si is etched deeper, enabling conical shaping of the nanostructures.

Depending on the HSQ mask dimensions and HBr RIE conditions, different aspect ratio nanocones can be fabricated. To obtain high aspect ratio, the dimensions of the HSQ posts have to be large enough to resist a deep-transfer process. To maximize the diameter, we use a negative photoresist and the HSQ image reverse process explained before due to the limitation on feature sizes of positive photoresists.¹⁵ The HSQ posts height is limited by the ARC thickness used in the interference lithography process.

Etching conditions have to be optimized to obtain the optimal shrinking speed of the HSQ mask, to reach the desired structure. 9.6 aspect ratio nanocones with a period of 170 nm and a height of 1640 nm have been fabricated during 25 min of 20 sccm HBr etching process with a chamber pressure of 20 mTorr and a power of 150 W.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Cross-sectional scanning electron micrographs of three different patterns of HSQ posts on silicon substrates are shown in Figs. 3(a)–3(c). The nanocones obtained by using each of these patterns as the mask during the HBr RIE are shown in Figs. 3(d)–3(f). All the structures have a period of 170 nm, which is the minimum value achievable with laser interferometer lithography at 325 nm of wavelength. Starting with a 100 nm height HSQ posts mask, nanocones of 650 nm height are created. When the mask height is increased to 140 and 200 nm, the height of nanocones can be increased up to 1000 nm and 1640 nm, respectively. In all cases, the cones were fabricated so as to have a linear graded profile, because

the etch rates of HSQ posts and silicon during RIE process were optimized to be constant. The diameter of the structures ranges from 170 nm at the bottom, where adjacent cones are touching each other, to less than 20 nm at the sharp tip at the top. Thus, we achieve a gradual and slow variation of the effective refractive index from the index of air on the tip of the cone to the index of silicon on the base.

Reflectance measurements of the nanostructured surface with 1640 nm height nanocones over a wavelength range from 200 to 2000 nm are presented in Fig. 4. A spectrophotometer (JASCO V-670) with an integrating sphere (JASCO ISN-723) was used to measure the total reflectance which is the sum of the specular and the diffuse components. Specular reflectance corresponds to the light coming back from the surface at the normal direction of the surface (0°), and it is under 4% between 200 and 2000 nm. This means a drastic reduction of silicon reflectance, whose general value is around 30% in the same spectral range with polished surface.

To separate specular from diffuse reflectance, we tilted the sample by a small angle relative to the tangential orientation with respect to the integrating sphere's entrance aperture. Thus, the light is normally incident so specular reflection goes backward toward the source and is rejected by the sphere. Due to the tilt of the sample, a small part of the diffuse light misses the entrance to the integrating sphere, while most of it finds its way in. Since the tilt required for the sample in our apparatus is small ($\sim 5^\circ$), the solid angle subtended that misses the integrating sphere's entrance is approximately 1% of 4π . Further, assuming the diffuse light to be quasi-isotropically distributed, the same estimate of 1% should correspond to the loss of diffuse light in our approach.

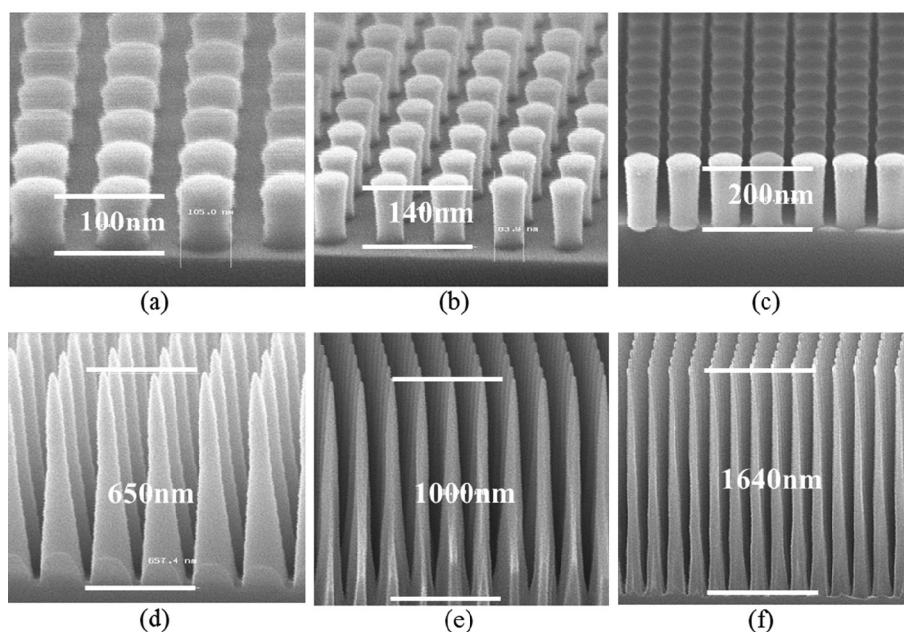


Fig. 3. Cross-sectional scanning electron micrographs of three HSQ posts masks used in the HBr RIE process and of the three different final nanocone patterns. Three different heights of HSQ posts have been used: (a) 100 nm, (b) 140 nm, and (c) 200 nm and three different heights have been obtained: (d) 650 nm, (e) 1000 nm and (f) 1640 nm, respectively. All nanostructures have a period of 170 nm.

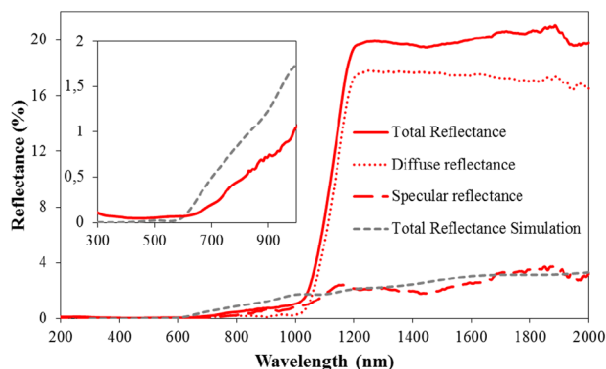


FIG. 4. (Color online) Summed specular and diffuse reflectance measurements for periodic patterns of 9.6 aspect ratio nanocones with a period of 170 nm and a height of 1640 nm. Simulation results of the total front-side reflectance are also shown for comparison. In the left inset, a more detailed graph for both the measurements and the simulation of the total reflectance between 300 and 1000 nm is shown.

With these caveats, the result of the integrating sphere measurement for diffuse reflectance (i.e., light backscattered at all angles from -90° to 90° except the specular reflection direction) is less than 0.5% at wavelengths from 200 nm to 1050 nm, where it abruptly increases to approximately 18%. This steplike behavior of the curve is due to nonabsorbed light reflecting on the backside of the silicon wafer. For wavelengths higher than 1050 nm, light is not absorbed in the silicon, so it goes through the wafer reflecting again at the optical interface between the backside of the silicon wafer and the air.^{23,24} The silicon wafers used for sample fabrication are single side polished, and they have a rough back surface. The light reflected from the back is diffused so that there is no abrupt rise around 1050 nm of wavelength in the specular reflectance measurements. If the goal is to have broadband antireflection, nanocones could be patterned at both sides of the wafer to let the light pass through the substrate.⁶ Total reflectance corresponds to the light coming back at any angle, and it is the sum of both the specular and the diffuse components. Therefore, it also exhibits the same sharp rise at around 1050 nm due to diffuse backside reflection. Simulation data of the total reflectance are also shown in Fig. 4 for comparison. In the simulation, only the reflectance from the front surface was considered, so as to avoid the diffuse backside reflection effect. Therefore, the simulation is only comparable with the experimental total reflectance until 1050 nm. In the left inset of Fig. 4, both curves are shown in detail between 300 and 1000 nm. Reflectance is under 1% in that region being depicted and under 0.2% between 300 and 700 nm. The slight differences between simulation and measurements in this wavelength range could be due to the defects introduced in the fabrication process that are not considered in the simulation model. For longer wavelengths, the good agreement between the simulation and the specular measurements give us confidence that the diffuse component coming from the front surface is very low and the total reflectance from the front surface is also less than 4% until 2000 nm. This is one of the best antireflection results for silicon in the literature, to our knowledge.

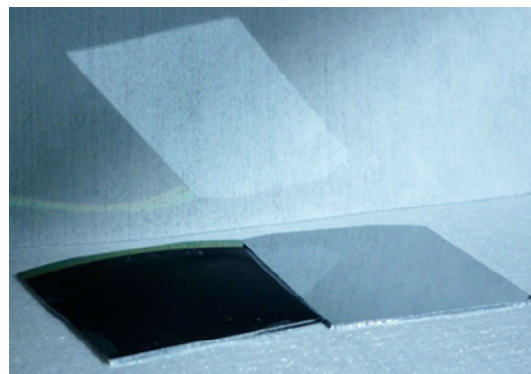


FIG. 5. (Color online) Comparison between samples of silicon patterned with a periodic array of cones with a period of 170 nm and a height of 1640 nm (aspect ratio of 9.6) on the left and an untreated polished crystalline silicon on the right. At the back, the reflected image of the samples can also be observed when the sample is illuminated by sunlight.

The almost complete suppression of reflectivity in the range of visible wavelengths leads to the black appearance of the silicon sample shown in Fig. 5. A piece of the sample with 1640 nm height nanocones, in the left, is shown together with a flat silicon surface, in the right, for comparison. In the back of the image, the reflection of the samples illuminated by sunlight can also be observed. While there is a bright reflection coming from the polished surface, no reflection can be seen from the nanocone-patterned silicon.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

As a conclusion, periodic nanocone patterns have been fabricated following a simple method which allows to create slender nanostructures with aspect ratios as high as 9.6. These nanocones drastically reduce reflectance to values under 4% in the broadband wavelength range between 200 and 2000 nm and under 0.2% in the visible range of light. Both the aspect ratio and the reflectance results have never before been reported for ordered structures, to our knowledge. The fabricated high aspect ratio nanocone arrays are superior in terms of antireflectivity, and the simple fabrication process implemented here is promising for applications such as photovoltaic cells and wide-band sensors or absorbers.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the staff and facility support from the Nano Structures Laboratory at MIT, especially T. A. Savas for his continuous help during the processing and for contributions in the HSQ masking process, and J. Daley for all his help in the lab. This work was supported in part by Department of Innovation, Enterprise and Employment of Gobierno de Navarra research Grant 1858/2012, by the MIT Institute for Soldier Nanotechnologies (ISN) under Contract DAAD-19-02D-0002 with the U.S. Army Research Office, and by the Singapore National Research Foundation (NRF) through the Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART) Centre.

¹J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1991 (1998).

- ²K.-C. Park, H. J. Choi, C.-H. Chang, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and G. Barbastathis, *ACS Nano*, **6**, 3789 (2012).
- ³P. L. Gourley, J. R. Wendt, G. A. Vawter, T. M. Brennan, and B. E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 687 (1994).
- ⁴S. Domínguez, I. Cornago, O. García, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde, and J. Bravo, *Photonics Nanostruct.* **11**, 29 (2013).
- ⁵S. Domínguez, O. García, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde, and J. Bravo, *Photonics Nanostruct.* **10**, 46 (2012).
- ⁶I. Cornago, H. J. Choi, J.-G. Kim, and G. Barbastathis, 38th International Conference on Micro and Nano Engineering, Toulouse, France, 16–20 September 2012.
- ⁷S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, and L. C. Chen, *Mater. Sci. Eng., R* **69**, 1 (2010).
- ⁸L. L. Ma, Y. C. Zhou, N. Jiang, X. Lu, J. Shao, W. Lu, J. Ge, X. M. Ding, and X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 171907 (2006).
- ⁹H. M. Branz, V. E. Yost, S. Ward, K. M. Jones, B. To, and P. Stradins, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 231121 (2009).
- ¹⁰S. H. Tan, C. B. Soh, W. Wang, S.-J. Chua, and D. Chi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 133906 (2012).
- ¹¹K. N. Nguyen, D. Abi-Saab, P. Basset, E. Richalot, F. Marty, D. Angelescu, Y. Leprince-Wang, and T. Bourouina, *Microsyst. Technol.* **18**, 1807 (2012).
- ¹²Y. Liu and M. Hong, *J. Mater. Sci.* **47**, 1594 (2012).
- ¹³F. Llopis and I. Tobias, *J. Appl. Phys.* **100**, 124504 (2006).
- ¹⁴Y. Li, J. Zhang, and B. Yang, *9th IEEE Conference on Nanotechnology, 2009, IEEE-NANO 2009*, 26–30 July 2009, pp. 1–3.
- ¹⁵H. J. Choi, I. Cornago, J.-G. Kim, T. Savas, and G. Barbastathis, *2012 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*, 6–9 Aug. 2012, pp. 1–2.
- ¹⁶J.-G. Kim, H. J. Choi, H. Gao, I. Cornago, C.-H. Chang, and G. Barbastathis, *2012 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*, 6–9 Aug. 2012, pp. 71–72.
- ¹⁷H. Hauser, B. Michl, S. Schwarzkopf, V. Kübler, C. Müller, M. Hermle, and B. Bläsi, *IEEE J. Photovolt.* **2**, 114 (2012).
- ¹⁸A. A. Letailleur, K. Nomenyo, S. M. Murtry, E. Barthel, E. Söndergård, and G. Léronel, *J. Appl. Phys.* **109**, 016104 (2011).
- ¹⁹K. Xiong, S. Lu, D. Jiang, J. Dong, and H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193107 (2010).
- ²⁰J. Oh, H.-C. Yuan, and H. M. Branz, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 743 (2012).
- ²¹D. Rossberg, *Sens. Actuators, A* **47**, 413 (1995).
- ²²X. Liu, Z. Zhang, and Y. Wu, *Composites, Part B* **42**, 326 (2011).
- ²³Y. Kanamori, M. Sasaki, and K. Hane, *Opt. Lett.* **24**, 1422 (1999).
- ²⁴M.-L. Kuo, D. J. Poxson, Y. S. Kim, F. W. Mont, J. K. Kim, E. F. Schubert, and S.-Y. Lin, *Opt. Lett.* **33**, 2527 (2008).

5.3. NANOESTRUCTURAS SOBRE SUSTRATOS NO PULIDOS

5.3.1. Introducción

Una de las aplicaciones de las superficies anti-reflexión es el campo de la fotovoltaica, donde interesa minimizar las pérdidas debidas a la reflexión de la luz en la superficie superior de las células. En esta sección se busca minimizar esta reflexión en células fotovoltaicas de Si a través de la nanoestructuración de su superficie, para conseguir maximizar la absorción de radiación solar y aumentar así la eficiencia de las mismas.

Se han realizado trabajos de diseño y optimización de nanoestructuras para minimizar esta reflectancia, teniendo en cuenta todos los tipos de nanoestructuras que pueden fabricarse con el equipamiento de FideNa/Cemitec, y utilizando el programa comercial *OptiFDTD* para la simulación [33][75][76]. La nanoestructura óptima obtenida en estos trabajos está compuesta de pilares circulares distribuidos en red cuadrada. Esta nanoestructura se fabrica sobre obleas de Si pulidas siguiendo el proceso que se presenta en la sección 5.3.2.

Sin embargo, los sustratos pulidos utilizados comúnmente en nanofabricación, son demasiado caros para introducirlos en los procesos de fabricación de células solares. Por ello, se desarrolla un proceso para adaptar la fabricación de estas nanoestructuras a los sustratos de Si no pulidos (SSNP) que se utilizan en la industria fotovoltaica. La sección 5.3.3 presenta las etapas de este novedoso proceso de fabricación, con la optimización de cada una de ellas, y la sección 5.3.4 presenta la modificación que se realiza sobre este proceso con el fin de mejorar la fabricación.

5.3.2. Proceso de fabricación en sustratos pulidos

5.3.2.1. *Stack y LIL*

Sobre una oblea de Si pulido de 10 cm de diámetro se depositan unos 190 nm del ARC XHRiC-16 por *spin coating* con una velocidad de giro de 1.500 rpm, una película de 20 nm de espesor de SiO_x por EBE y una película de unos 200 nm de espesor de PS4 de nuevo por *spin coating*. Se utiliza el LLM para la litografía, fijando el conjunto de espejo y porta-muestras en un ángulo tal que el haz láser incide en la muestra con un ángulo de 21,27° respecto a su normal, para obtener un periodo de 448 nm según la Ecuación 1. Se expone la muestra a una dosis doble de $2 \times 19 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, girando la muestra 90° entre ambas exposiciones. A continuación se realiza un PEB de 110°C durante 90 s, y se sumerge la muestra en el revelador CD-26 durante 1 min a TA. Esto da como resultado un patrón de agujeros en la PR distribuidos en red cuadrada con un periodo de 448 nm y un diámetro de unos 200 nm (Figura 5.17.a).

5.3.2.2. Transferencia

El diámetro de los agujeros se aumenta hasta 325 nm mediante un RIE de O_2 para transferirlos a continuación al SiO_x y al ARC mediante RIEs de CF_4 y O_2 respectivamente (Figura 5.17.b). A continuación se realiza el proceso de *lift-off*, depositando por EBE una película de 20 nm de Cr y eliminando el patrón de sacrificio sumergiendo la muestra en una disolución SC1 de RCA. De este modo, queda sobre el Si un patrón de discos de Cr de 20 nm de altura y 325 nm de diámetro (Figura 5.17.c) que se utiliza como máscara para la última transferencia al Si, realizada mediante RIE de CF_4 . Los parámetros utilizados en estos procesos RIE pueden verse en la Tabla 9. Por último, se elimina el Cr que queda sobre la superficie después del grabado mediante un ataque húmedo con Cr *etchant* comercial (Figura 5.17.d).

A través de este proceso, se consigue fabricar la nanoestructura óptima para minimizar la reflexión en una superficie de Si pulido, que se corresponde con un patrón de pilares circulares de 325 nm de diámetro, 138 nm de altura y 448 nm de periodo. Este trabajo ha sido publicado en el artículo que se presenta en el siguiente apartado.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O_2	20	10	75	90 s
SiO_x	PR	CF_4	20	10	75	2 min
ARC	SiO_x	O_2	20	10	75	160 s
Si	Cr	CF_4	20	5	7	70 min

Tabla 9. Procesos RIE para el aumento de diámetro de los agujeros del patrón de PR, para la transferencia de dicho patrón al SiO_x y al ARC, y para la formación de los pilares en el Si

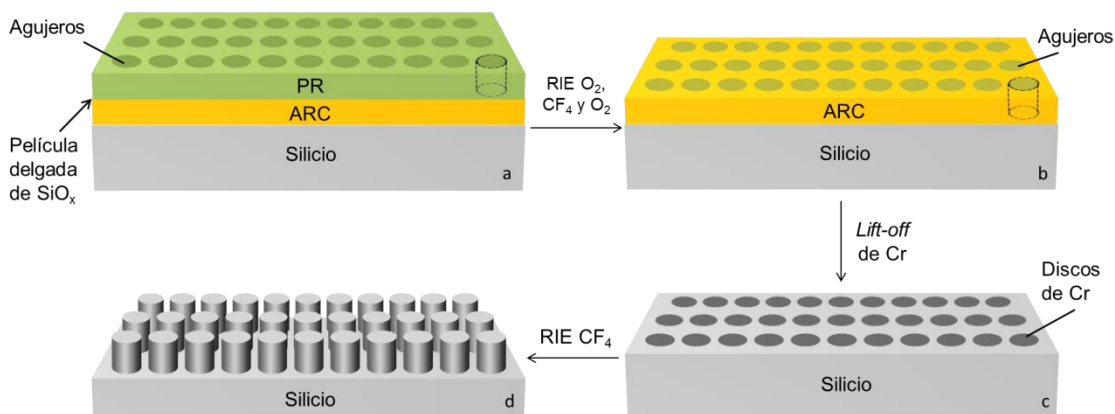


Figura 5.17. Esquema del proceso de fabricación utilizado para la fabricación de la nanoestructura de pilares circulares en sustratos de Si pulido: a) patrón de agujeros de PR; b) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; c) patrón de discos de Cr; d) pilares de Si

5.3.2.3. Artículo II: Pilares en sustrato de silicio pulido

“Design, optimization and fabrication of 2D photonic crystals for solar cells”

S. Dominguez, **I. Cornago**, O. García, M. Ezquer, M.J. Rodríguez, A.R. Lagunas, J. Pérez-Conde y J. Bravo

Artículo publicado en la revista *Photonics and Nanostructures: Fundamentals and Applications*. 11(1), Febrero 2013.

La contribución del autor a este artículo ha estado centrada en el proceso de fabricación, ayudando al ajuste de las dimensiones deseadas del patrón y a la optimización de la transferencia de los pilares al silicio.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

5.3.3. Sustratos no pulidos: proceso con doble *lift-off*

5.3.3.1. Caracterización de sustratos y diseño de *stack*

Como ya se ha mencionado anteriormente, es necesaria la adaptación del proceso de fabricación anterior a los SSNP utilizados comúnmente en la industria fotovoltaica, y presentados previamente en la sección 3.1. Estos sustratos han sido caracterizados por perfilometría y por AFM, obteniendo una rugosidad RMS de 750 nm. Se ha medido también la máxima distancia de pico a valle (MPTVD), obteniendo una media en las medidas de 4,44 μm . La Figura 5.18 muestra unas imágenes de SEM y de AFM de uno de estos SSNP.

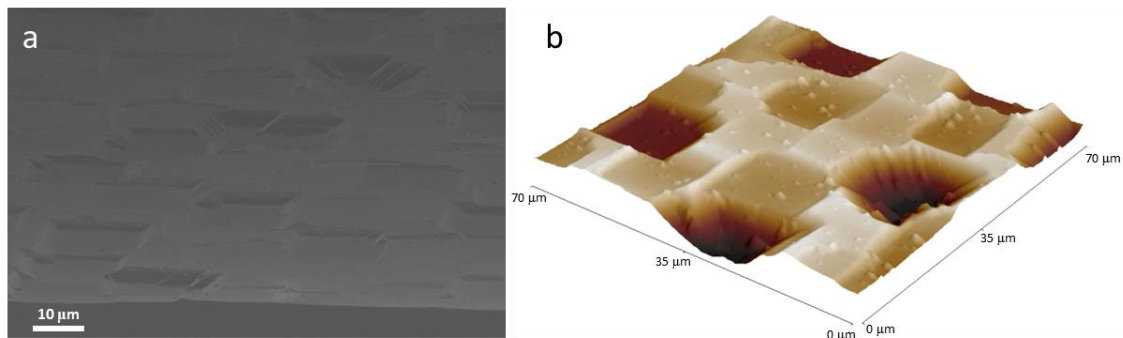


Figura 5.18. Imágenes de la superficie de un SSNP tomadas por SEM (a) y AFM (b)

Esta rugosidad hace que no se puedan depositar correctamente y de forma uniforme las películas necesarias, por lo que no es posible la formación de un patrón sobre su superficie mediante LIL siguiendo el procedimiento habitual. Por ello, se piensa en utilizar una película polimérica gruesa que, depositada por *spin coating*, planarice la superficie o haga disminuir su rugosidad hasta unos valores donde la LIL funcione correctamente. Por disponibilidad y conocimiento de su comportamiento, se utiliza el ARC XHRiC-16 para este propósito depositando varias capas de este material con una velocidad de giro de 1.500 rpm, y caracterizando la rugosidad después de cada capa. La Figura 5.19 muestra una gráfica que refleja la variación de la media de MPTVD frente al número de capas de ARC depositadas sobre el sustrato. Se considera en este punto que 8 capas de ARC proporcionan una disminución de rugosidad suficiente para que la LIL funcione en estos sustratos, siendo la MPTVD de 1,1 μm y la rugosidad RMS de 245 nm.

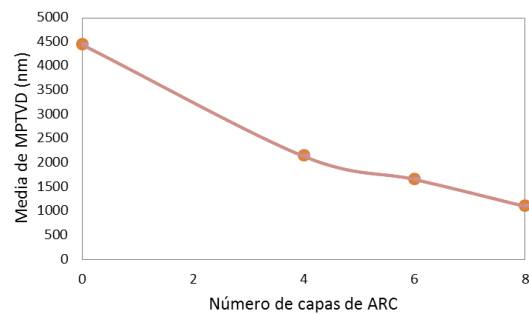


Figura 5.19. Gráfica que refleja la disminución de la media de MPTVD en función del número de capas de ARC depositadas

El objetivo de este proceso de fabricación es realizar pilares sobre una superficie que ahora tenemos cubierta con una gruesa capa polimérica. Una buena opción para el

último grabado del sustrato es tener una máscara de discos de Cr como en procesos anteriores, por lo que será necesario utilizar un patrón de agujeros en la capa de planarización para realizar un proceso de *lift-off*. Para transferir un patrón de agujeros a una capa tan gruesa es necesaria una máscara que soporte un grabado largo, y se vuelve a pensar en el Cr como un buen candidato. Para obtener un patrón de agujeros de Cr sobre la capa de planarización, se decide realizar un proceso de *lift-off* sobre un patrón de pilares utilizando la tri-capa común a otros procesos, con ARC, SiO_x y PR positiva.

Así, la preparación del *stack* necesario para este proceso de fabricación comienza por la ya mencionada capa de planarización, compuesta por 8 capas de ARC depositadas a 1.500 rpm. A continuación se deposita por EBE una película de SiO_x de 30 nm de espesor, que se utiliza para separar esta capa de planarización del ARC que se deposita a continuación. Esta película es necesaria para parar el grabado del ARC en una superficie lisa donde poder realizar el primer proceso de *lift-off*. Sobre este SiO_x se depositan 240 nm del ARC por *spin coating* con una velocidad de giro de 800 rpm, a continuación una película de SiO_x de 20 nm de espesor de nuevo por EBE y finalmente la película de PR PFI-88, con un espesor de unos 200 nm (Figura 5.22.a).

5.3.3.2. LIL y primeras transferencias

Una vez el *stack* está listo se procede a la LIL mediante el LLM. En este caso se coloca el conjunto de espejo y porta-muestras para que el láser incida en la muestra con un ángulo respecto a su normal de 25,68°, es decir, para obtener un periodo de 375 nm según la Ecuación 1. Se expone la muestra a una dosis doble de 2x55 μJ/cm², girando la muestra 90° entre ambas exposiciones. A continuación se revela la muestra utilizando CD-26 a TL y se obtiene un patrón de pilares circulares distribuidos en red cuadrada con un diámetro de unos 170 nm (Figura 5.22.b). Este patrón es transferido a las primeras capas del *stack*, de SiO_x y ARC, mediante procesos RIE de CF₄ y O₂ respectivamente, tal y como se ha explicado en anteriores procesos (Figura 5.22.c). La Tabla 10 recoge los detalles de esta primera transferencia.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
SiO _x	PR	CF ₄	20	10	75	2 min
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	75	200 s

Tabla 10. Procesos RIE para transferir el patrón de pilares de PR al SiO_x y al ARC

5.3.3.3. Lift-off 1 y transferencia a capa de planarización

El proceso de *lift-off* correspondiente al siguiente paso de la fabricación es más delicado que los descritos hasta el momento. Esto se debe a que en este proceso se debe eliminar el patrón de sacrificio sin atacar a la capa de planarización, siendo ésta del mismo material que el propio patrón de sacrificio, ARC. Esto se consigue gracias a

la película de SiO_x de 30 nm de espesor que las separa. Así, sobre el patrón de pilares de ARC y SiO_x se deposita una película de 20 nm de Cr y se elimina este patrón sumergiendo la muestra en una disolución piraña. Se utiliza piraña en lugar de la disolución SC1 como en procesos descritos anteriormente porque se observa que esta disolución SC1 sí que ataca a la capa de planarización arruinando el proceso. De este modo, se consigue un patrón de agujeros de Cr de unos 170 nm de diámetro sobre la película de SiO_x y la capa de planarización (Figura 5.22.d).

Este patrón de Cr se transfiere por medio de un RIE de CF_4 a la película de SiO_x (véase la Tabla 11 para más detalles), y a continuación hay que transferirlo a la capa de planarización. Por estar compuesta de ARC, se utiliza un RIE de O_2 para esta transferencia. La capa de planarización es muy gruesa, teniendo un espesor variable a lo largo de la superficie entre unos pocos nm y varios μm debido a la rugosidad de los SSNP. Esto hace que haya zonas en las que es necesario grabar hasta varios μm agujeros cuyo diámetro inicial es de 170 nm. El RIE de O_2 tiene cierta componente horizontal, es decir, a la vez que se produce el grabado deseado verticalmente en un material, este material es atacado también de manera horizontal. Esto se traduce en que los agujeros que queremos transferir a la capa de planarización irán aumentando su diámetro conforme transcurra el grabado. Por este efecto, como la RA de los agujeros es muy alta, en algunas zonas los agujeros llegan a unirse unos con otros sin que se haya grabado totalmente la capa de planarización, es decir, sin que se haya

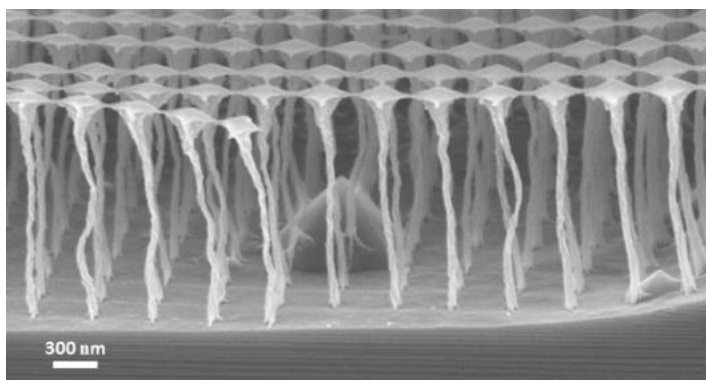


Figura 5.20. Imagen SEM de unos agujeros unidos en la capa de planarización por recibir un grabado horizontal excesivo

alcanzado el sustrato haciendo el patrón inservible en estas zonas para los siguientes pasos de la fabricación. La Figura 5.20 muestra un ejemplo en el que los agujeros en la capa de planarización se han unido unos con otros, formando una especie de pilares muy delgados que no son capaces de aguantar la verticalidad.

Por este efecto, ha sido necesario realizar un trabajo de optimización de este RIE de O_2 para conseguir grabar la máxima profundidad posible sin que los agujeros lleguen a unirse. Se ha variado la presión de la cámara de 5 a 10 mT, la potencia RF entre 25 y 75 W y se ha diluido el O_2 con He hasta una proporción de 25% de He, con el objetivo de encontrar la receta óptima. Con cada receta, se ha ido aumentando el tiempo de grabado de 5 en 5 min y observando la evolución del diámetro de los agujeros mediante SEM. Después de este trabajo de optimización, se observa que la presión óptima es 10 mT, la potencia es 75 W y que el grabado horizontal no disminuye sustancialmente con la adición de He. Con esta receta (véase la Tabla 11), se consiguen

grabar agujeros de hasta 2 μm de profundidad manteniendo este patrón de agujeros en la capa de planarización útil para los siguientes pasos de la fabricación (Figura 5.22.e).

5.3.3.4. *Lift-off 2 y transferencia final*

Este patrón de agujeros en la capa de planarización y en las películas delgadas de SiO_x y Cr se utiliza como patrón de sacrificio para el segundo proceso *lift-off* de la fabricación. Se deposita una película de Cr de 20 nm de espesor, y posteriormente se elimina este patrón utilizando una disolución SC1, dejando sobre la superficie no pulida del sustrato un patrón de discos de Cr de unos 170 nm de diámetro (Figura 5.22.f). Como la máxima profundidad de los agujeros en la capa de planarización es 2 μm , el Cr no puede depositarse en el sustrato en las zonas en las que el espesor de esta capa es mayor por lo que estas zonas quedarán sin nanoestructurar.

El patrón de discos de Cr se utiliza como máscara para el grabado final del SSNP, por medio de un RIE de CF_4 . Por último, se elimina el Cr que queda sobre la superficie después del grabado por medio de un ataque húmedo con Cr *etchant*, quedando en la superficie una nanoestructura de pilares de 170 nm de diámetro, 140 nm de altura y 375 nm de periodo (Figura 5.22.g). La Tabla 11 recoge los parámetros de este último proceso RIE, y la Figura 5.21 muestra una micrografía de la muestra final donde puede apreciarse el patrón de pilares sobre la superficie no pulida del sustrato.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
SiO_x	Cr	CF_4	20	10	75	3 min
ARC	Cr / SiO_x	O_2	20	10	75	45 min
Si	Cr	CF_4	20	10	50	10 min

Tabla 11. Procesos RIE para la transferencia del patrón de agujeros de Cr al SiO_x y a la capa de planarización, y del patrón de discos de Cr al SSNP para la formación de pilares

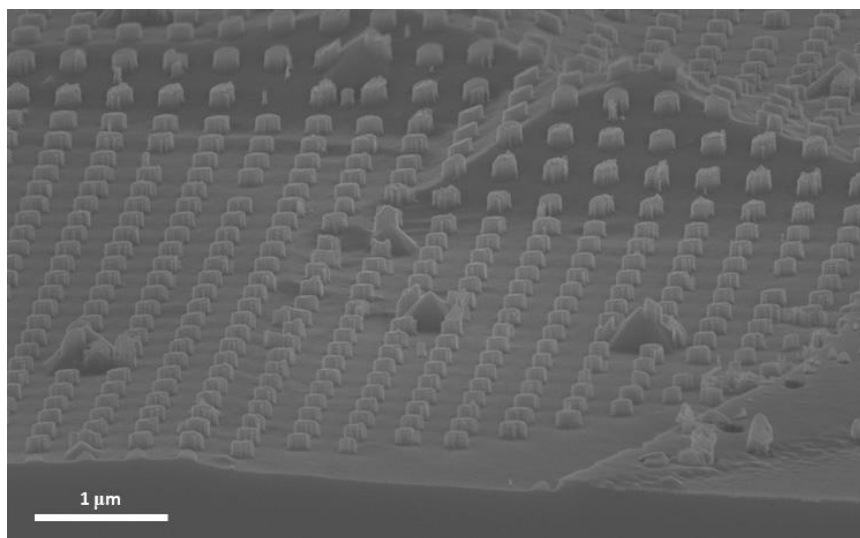


Figura 5.21. Imagen SEM de la muestra después del grabado final donde puede verse la nanoestructura de pilares sobre un SSNP con una altura de 140 nm, un diámetro de 170 nm y un periodo de 375 nm

La Figura 5.22 refleja esquemáticamente las etapas del proceso de fabricación desarrollado, con imágenes SEM de algunos de los pasos intermedios de la fabricación. Este proceso de fabricación fue presentado en el congreso internacional *Micro and Nano Engineering*, en Londres (UK) en septiembre de 2013, bajo el título “*Novel fabrication process for nanopatterning rough surfaces*” [77].

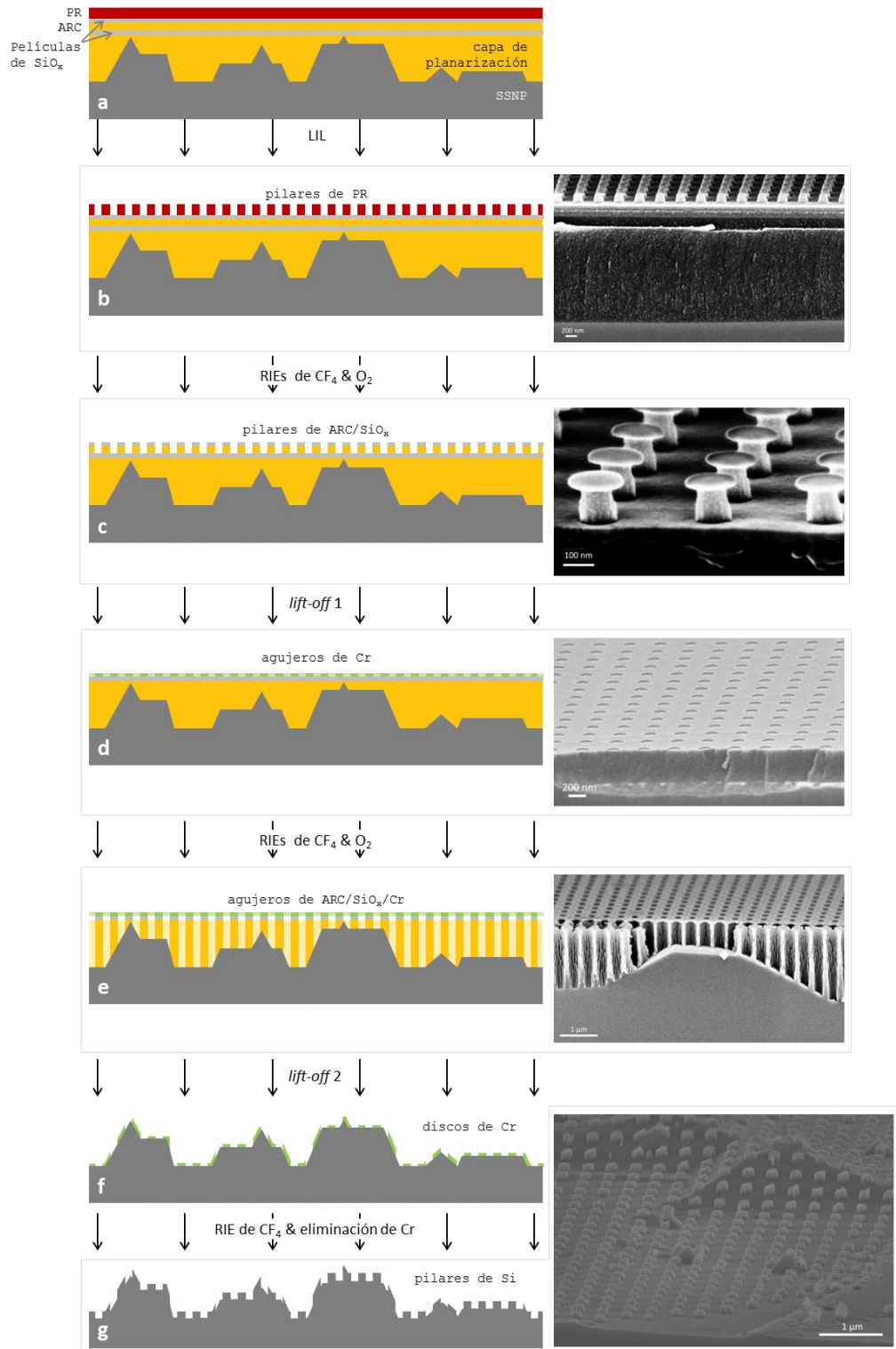


Figura 5.22. Esquema que muestra las diferentes etapas del proceso de fabricación presentado, con imágenes SEM de algunos de los pasos del proceso

5.3.4. Sustratos no pulidos: proceso con ataque húmedo y *lift-off*

5.3.4.1. Mejora y simplificación del proceso

El proceso de fabricación presentado en el apartado anterior tiene dos inconvenientes principales. Por un lado, el primer *lift-off* utiliza un patrón de pilares como patrón de sacrificio y éste no es el óptimo para este tipo de procesos. Todos los *lift-off* presentados anteriormente utilizaban un patrón de sacrificio de agujeros. Esto hace que el material que se deposita sobre el patrón forme una película continua con agujeros que se desprende fácilmente cuando se sumerge en SC1 o piraña. Sin embargo, utilizando un patrón de sacrificio de pilares el material que debe eliminarse queda en forma de discos o cilindros sobre dichos pilares haciendo más complicada su eliminación de la superficie. Así, es común que durante el proceso de *lift-off* algunos de estos discos o cilindros se re-depositen sobre la superficie, introduciendo un determinado número de defectos en la nanoestructura al continuar con las siguientes etapas del proceso de fabricación. En la Figura 5.23 puede verse una micrografía en planta del patrón de agujeros de Cr del proceso anterior en el que varios de los discos de Cr que había sobre los pilares del patrón de sacrificio se han re-depositado en la superficie durante la eliminación de éste.

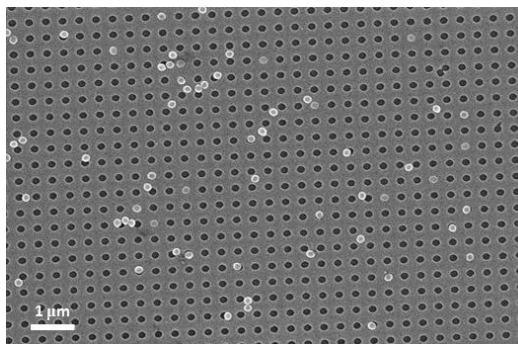


Figura 5.23. Imagen SEM del patrón de agujeros de Cr del proceso presentado en el apartado anterior

Por otro lado, en uno de los pasos de la integración de estos sustratos nanoestructurados en células solares, se observa cómo el diámetro de los pilares se reduce unos 50 nm, como se presenta en el artículo de la sección 5.3.4.5. Por ello, interesa fabricar unos pilares con mayor diámetro para que la dimensión sea la óptima después de esta reducción en la integración. Sin embargo, como se ha explicado en procesos anteriores (véase sección 5.2.2.1), un aumento tan grande en el diámetro no es posible partiendo de la PR positiva PFI-88.

Teniendo en cuenta esto el proceso se mejora comenzando con un patrón de agujeros en una PR negativa, para posteriormente aumentar su diámetro mediante un RIE de O_2 como se ha explicado en procesos anteriores, con el fin de aumentar el diámetro final de los pilares de Si. Partiendo de este patrón de agujeros, se decide introducir durante la preparación del *stack* una película de Cr entre el ARC y la película de SiO_x de 30 nm de espesor, con el fin de transferir el patrón de agujeros del ARC a esta película mediante un ataque húmedo, evitando así el primer *lift-off* del proceso anterior.

Como se ha dicho en el apartado anterior, la máxima profundidad de los agujeros en la capa de planarización es 2 μm , y las zonas cuyo espesor de esta capa es mayor quedan sin nanoestructurar. Por ello, una vez conocida esta profundidad máxima, puede

ajustarse el espesor de la capa de planarización para que el área total nanoestructurada del sustrato sea la máxima posible con este proceso.

Así, se presenta en este apartado un proceso de fabricación de nanoestructuras en SSNP que mejora el proceso anterior. El nuevo proceso requiere menos pasos en la fabricación, evitando una de las deposiciones de Cr; disminuye la densidad de defectos en la superficie al eliminar un proceso de *lift-off* con un patrón de sacrificio de pilares; aumenta el área final nanoestructurada; y permite aumentar el diámetro de los pilares de Si con un mayor control sobre estas dimensiones.

5.3.4.2. *Stack, LIL y primeras transferencias*

Teniendo en cuenta la profundidad máxima de grabado de los agujeros de la capa de planarización, se decide reducir a 6 el número de capas de ARC que forman dicha capa. Esto hace que el espesor se reduzca considerablemente haciendo que las zonas más altas del sustrato permanezcan sin cubrir, permitiendo aun así que la LIL funcione correctamente, pero también haciendo que el grabado profundo de la capa alcance una mayor superficie del sustrato.

Así, este proceso comienza con la deposición por *spin coating* de 6 capas de ARC depositadas a 1.500 rpm. La rugosidad RMS del sustrato una vez depositada esta película queda en 329 nm, y la media de MPTVD es 1,66 μm (véase de nuevo la Figura 5.19). A continuación se deposita por EBE una película de SiO_x de 30 nm de espesor y otra de 10 nm de Cr. Sobre éstas se depositan 240 nm de ARC de nuevo por *spin coating* con una velocidad de giro de 800 rpm, a continuación una película de SiO_x de 20 nm de espesor y finalmente la película de PR negativa, esta vez iN027, con un espesor de unos 200 nm.

Una vez el *stack* está listo se procede a la LIL mediante el LLM, utilizando la misma configuración que en el proceso anterior (véase sección 5.3.3.2). Se expone la muestra a una dosis doble de $2 \times 80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, girando la muestra 90° entre ambas exposiciones. A continuación se hornea la muestra a 110°C durante 90 s, y se revela utilizando CD-26 a TL, obteniendo un patrón de agujeros circulares distribuidos en red cuadrada con un diámetro de 220 nm y un periodo de 375 nm. El diámetro de estos agujeros se aumenta hasta 260 nm utilizando un RIE de O_2 y posteriormente se transfiere el patrón a las primeras capas del *stack*, de SiO_x y ARC, mediante procesos RIE de CF_4 y O_2 respectivamente tal y como se ha explicado en anteriores procesos. La Tabla 12 recoge los detalles de esta primera transferencia.

materia a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O ₂	20	10	25	150 s
SiO _x	PR	CF ₄	20	10	75	160 s
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	75	6 min

Tabla 12. Procesos RIE para aumentar el diámetro de los agujeros de PR, y para transferirlos al SiO_x y ARC

5.3.4.3. Ataque húmedo y transferencia a capa de planarización

El patrón de agujeros que se forma en este punto de la fabricación en el ARC y el SiO_x se utiliza como máscara para transferir el patrón a la película de 10 nm de Cr, a través de un ataque húmedo con la disolución Cr *etchant*. Como se ha introducido en el apartado 3.6.3, la mayoría de los ataques húmedos son isotrópicos, haciendo imposible una transferencia del patrón completamente vertical. En este proceso, esto se traduce en un aumento del diámetro de los agujeros en la película de Cr respecto al que tenían en el ARC, cuando se graban verticalmente los 10 nm de espesor de película.

Debido a la elevada velocidad de grabado de Cr utilizando el Cr *etchant* comercial, éste se diluye en agua para tener un mayor control en el proceso de transferencia del patrón. Se realizan pruebas de transferencia sumergiendo la muestra un tiempo entre 5 y 90 s en cuatro diluciones diferentes: 1:1, 1:2, 1:5 y 1:10 (Cr *etchant*: agua). Tras analizar cada resultado por medio de SEM, se decide que la transferencia óptima se produce atacando durante 20 s con una dilución 1:10. Con este ataque se consigue transferir el patrón a la película de Cr con un aumento de diámetro de los agujeros de unos 40 nm, es decir, hasta 300 nm. A continuación se transfiere este patrón a la película de SiO_x de 30 nm de espesor por medio de un RIE de CF₄, y a la capa de planarización con un RIE de O₂ teniendo en cuenta el trabajo de optimización de esta transferencia realizado para el proceso de fabricación anterior. La Tabla 13 recoge los detalles de estos procesos RIE.

5.3.4.4. Lift-off y transferencia final

Al igual que en el proceso anterior, este patrón de agujeros en la capa de planarización y en las películas delgadas de SiO_x y Cr se utiliza como patrón de sacrificio para un proceso *lift-off*. Se deposita una película de Cr de 20 nm de espesor, y posteriormente se elimina este patrón utilizando una disolución SC1, dejando sobre la superficie no pulida del sustrato un patrón de discos de Cr de 300 nm de diámetro, es decir, consiguiendo un gran aumento en esta dimensión que era uno de los objetivos en la mejora del proceso. Como la máxima profundidad de los agujeros en la capa de planarización es 2 µm, el Cr no podrá depositarse en el sustrato en las zonas en las que el espesor de esta capa sea mayor por lo que estas zonas quedarán sin nanoestructurar.

El patrón de discos de Cr se utiliza como máscara para el grabado final del SSNP, por medio de un RIE de CF_4 (véase la Tabla 13 para más detalles). Por último, se elimina el Cr que queda sobre la superficie después del grabado por medio de un nuevo ataque húmedo con Cr *etchant*, quedando en la superficie una nanoestructura de pilares de 300 nm de diámetro, 220 nm de altura y 375 nm de periodo. La Figura 1 del artículo presentado a continuación muestra un esquema de los diferentes pasos de este proceso de fabricación.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
SiO_x	Cr	CF_4	20	10	75	3 min
ARC	Cr / SiO_x	O_2	20	10	75	45 min
Si	Cr	CF_4	20	10	25	40 min

Tabla 13. Procesos RIE para la transferencia del patrón de agujeros de Cr al SiO_x y a la capa de planarización, y del patrón de discos de Cr al SSNP para la formación de pilares

Esta nanoestructura se ha fabricado en un sustrato estándar en la industria fotovoltaica, previamente reducido el daño de corte, con unas dimensiones de 15,6 cm x 15,6 cm. La Figura 5.24 muestra una fotografía de este sustrato con una micrografía donde se aprecia su superficie rugosa con los pilares. El área nanoestructurada, correspondiente con el cuadrado más oscuro en la fotografía, es de 8 cm x 8 cm, y viene marcada por el área de exposición máxima del LLM (véase sección 4.3.3). Como se presenta en el artículo de la sección 5.3.4.5, también se ha caracterizado el área que queda sin nanoestructurar por las diferencias de espesor existentes en la capa de planarización, obteniendo como resultado que el 75% de esta área de 8 cm x 8 cm tiene nanoestructura.

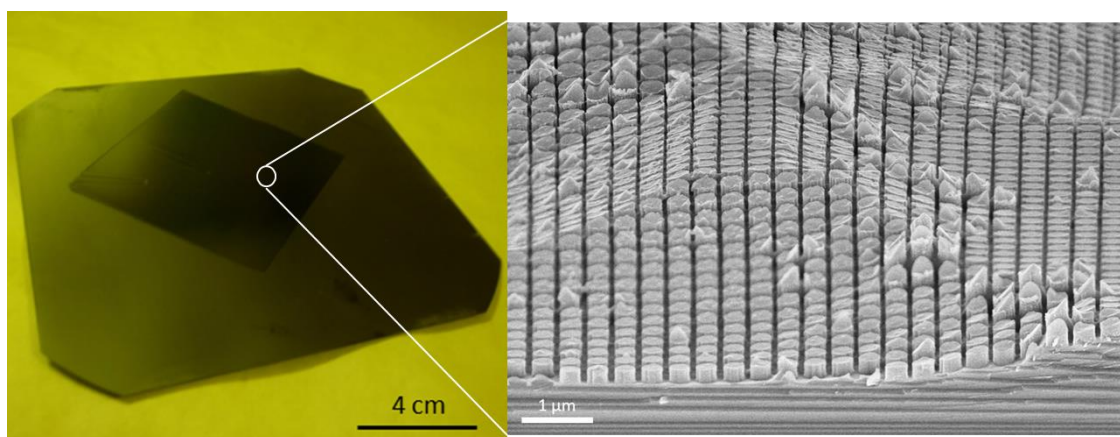


Figura 5.24. Fotografía de un SSNP de 15,6 cm x 15,6 cm nanoestructurado con pilares de 300 nm de diámetro, 220 nm de altura y 375 nm de periodo, junto con una micrografía de su superficie

Se ha medido la reflectancia de la muestra en el rango de 300 nm a 1.100 nm de longitud de onda utilizando un espectrofotómetro. Se observa una disminución en la reflectancia de la muestra nanoestructurada frente a un sustrato sin nanoestructurar de entre un 20% y un 30% a partir de 400 nm, siendo incluso mayor en menores longitudes de onda, y alcanzando un mínimo de reflectancia de 17,5% a 1.000 nm.

El sustrato nanoestructurado también se ha integrado en una célula solar como se explica en el artículo presentado en el siguiente apartado, gracias a la colaboración existente dentro del proyecto SiGlass entre FideNa/Cemitec y CENER. En esta integración, se deposita una película de nitruro de silicio de 90 nm de espesor, que hace que la reflectancia se reduzca todavía más quedando por debajo del 10% en un amplio rango de 500 nm a 1.000 nm e incidencia normal, y alcanzando un mínimo de 4,5% en 600 nm de longitud de onda.

La eficiencia de esta célula solar nanoestructurada es del 15,56%, que es un valor realmente prometedor teniendo en cuenta los valores de eficiencia publicados para otras células solares nanoestructuradas. Este valor podría mejorarse reduciendo las diferencias existentes por ejemplo en las calidades de los sustratos utilizados, o entre las condiciones en las que se ha realizado esta integración y las condiciones óptimas en las que se realiza normalmente la integración de las células fotovoltaicas. Además, cabe destacar que el proceso presentado ha sido desarrollado a escala de laboratorio, y que existen técnicas disponibles en la industria que harían posible la adaptación del proceso de fabricación para escalar esta nanoestructuración.

Este proceso de fabricación junto con la caracterización óptica y la integración en una célula solar del sustrato nanoestructurado fueron presentados en el congreso internacional *Micro and Nano Engineering*, en Lausanne (Suiza) en septiembre de 2014, bajo el título "*Fabrication and characterization of a nanostructured photovoltaic cell*" [78]. También han sido publicados en el artículo que se presenta en el siguiente apartado.

5.3.4.5. Artículo III: Pilares en sustrato de silicio no pulido

“Periodic nanostructures on unpolished substrates and their integration in solar cells”

I. Cornago, S. Dominguez, M. Ezquer, M.J. Rodríguez, A.R. Lagunas, J. Pérez-Conde, R. Rodríguez y J. Bravo

Artículo publicado en la revista *Nanotechnology*. 26, Febrero 2015.

La contribución del autor a este artículo ha sido el desarrollo del proceso de fabricación de nanoestructuras sobre sustratos de silicio no pulidos: el desarrollo del primer proceso y su posterior mejora. También ha realizado la fabricación de la nanoestructura en el sustrato estándar de fotovoltaica, y ha contribuido en gran parte de la redacción del manuscrito.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

6. NANOESTRUCTURAS UTILIZADAS COMO BIOSENSORES

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta el desarrollo de diversos procesos de fabricación de nanoestructuras para su uso como transductor de biosensores ópticos. Primero, en la sección 6.2, se presentan procesos de fabricación de nanoestructuras de oro sobre vidrio, con diferentes formas y dimensiones. Este tipo de nanoestructuras se utilizan como transductores de biosensores basados en el fenómeno LSPR que se explica en el siguiente apartado. A continuación, en la sección 6.3, se presenta el desarrollo de un proceso de fabricación de nanopilares resonantes, que se están utilizando como transductor en el desarrollo de un biosensor óptico para detectar contaminantes en aguas marinas.

6.2. BIOSENSOR LSPR

6.2.1. Introducción a los biosensores LSPR

Como se ha adelantado en el apartado 1.2.2.1, en el ámbito de este trabajo la resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR) es un fenómeno que presentan las nanoestructuras de oro y que puede ser utilizado como transductor de un biosensor óptico. Utilizando el programa comercial *OptiFDTD* para la simulación de este fenómeno, compañeros del autor han diseñado diferentes nanoestructuras de líneas, pilares y agujeros de oro. En este programa, se modeliza una celda unidad de la nanoestructura a simular y se le asigna una condición de contorno periódica propia del programa. Se colocan también en el diseño una fuente y un detector que simulen las condiciones de la caracterización, y el programa devuelve espectros de luz transmitida o reflejada según la posición del detector. Esto permite predecir la respuesta que tendrá una determinada nanoestructura de oro ante diferentes índices de refracción del medio. Así, es posible el uso de esta herramienta para el diseño de un biosensor LSPR utilizando nanoestructuras de oro como transductores.

Tras optimizar los diseños, se requiere desarrollar el proceso de fabricación de nanoestructuras de oro para poder obtener medidas reales de los diseños simulados. Los procesos utilizados se basan de forma general en la deposición de un *stack* compuesto por la tri-capa utilizada en otros procesos, la formación por LIL del patrón necesario, su transferencia por RIE hasta el sustrato y finalmente un proceso *lift-off* que forme la nanoestructura deseada. Las secciones siguientes describen en mayor detalle este proceso de fabricación siguiendo a modo de ejemplo algunas de las nanoestructuras fabricadas.

La utilización de estas nanoestructuras para desarrollar biosensores LSPR, así como la interacción de las mismas con diferentes biomoléculas, ha dado como resultado la publicación de los dos artículos que se presentan en los apartados 6.2.2.4 y 6.2.2.5, además de varias contribuciones en congresos nacionales e internacionales [79][80][81][82].

6.2.2. Nanoestructuras de oro sobre vidrio

6.2.2.1. Líneas

Los sustratos utilizados en este proceso de fabricación son cubre-objetos de vidrio como los descritos en la sección 3.1, que se limpian inicialmente con piraña antes de comenzar con la preparación del *stack*. Sobre estos sustratos se deposita ARC XHRiC-16 mediante *spin coating* a 1.800 rpm, obteniendo un espesor de 210 nm. A continuación se deposita una película de SiO_x de 20 nm de espesor por EBE y finalmente una película de la PR negativa PS4 de unos 200 nm de espesor de nuevo por *spin coating*.

Se utiliza el LLM para obtener un patrón de líneas con un periodo de 600 nm en la película de PR, colocando el conjunto de espejo y porta-muestras en la posición para que el haz láser incida sobre la muestra con un ángulo de 15,71° respecto a su normal (véase Ecuación 1). Se expone la muestra con una dosis de 21 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, se hornea a 110°C durante 90 s y se revela sumergiéndola en el revelador CD-26 durante 1 min a TL. De este modo, se consigue un patrón de líneas de PR de 600 nm de periodo y 300 nm de anchura (Figura 6.2.a). Esta anchura se disminuye hasta 240 nm mediante un RIE de O₂ tal y como se ha estudiado en el apartado 4.4.2, con el fin de ajustar las dimensiones al objetivo según las simulaciones realizadas. A continuación, se transfiere este patrón de líneas a la capa de 20 nm de SiO_x a través de un RIE de CF₄, ajustando los parámetros para obtener una velocidad de grabado conocida; y finalmente al ARC mediante un RIE de O₂ ajustando los parámetros y el tiempo de grabado al espesor de dicha capa (Figura 6.2.b). La Tabla 14 recoge los parámetros utilizados en estos tres procesos RIE.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O ₂	20	10	25	210 s
SiO _x	PR	CF ₄	20	10	75	2 min
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	75	190 s

Tabla 14. Procesos RIE para disminuir la anchura de las líneas de PR y transferirlas al SiO_x y al ARC

Una vez se tienen las líneas de ARC y SiO_x sobre el sustrato de vidrio, con un perfil de *undercutting*, se realiza un proceso de *lift-off*. Para optimizar la bio-funcionalización de las nanoestructuras de oro, es decir, sin la necesidad de caracterizar el efecto LSPR, solamente es importante la parte superficial de las mismas. Además, en determinados experimentos es importante mantener cierta separación entre dicha superficie de oro y el sustrato. Así, se plantea para esta optimización realizar una comparativa entre tres muestras variando la cantidad de superficie de oro que presentan: una superficie nanoestructurada con líneas de SiO_x que tenga oro solamente en la parte superior de las mismas; una superficie nanoestructurada con líneas de SiO_x que tenga una película continua de oro sobre las ellas; y una superficie plana de oro.

Para la fabricación de la primera muestra se depositan sobre el patrón de líneas de ARC y SiO_x primero una película de SiO_x de 40 nm de espesor, seguido de una de Cr de 5 nm de espesor y finalmente una de Au de 20 nm. El Cr se deposita con el objetivo de mejorar la adherencia entre el Au y el SiO_x . A continuación se sumerge la muestra en una disolución SC1 de RCA para eliminar las líneas de ARC y SiO_x . Después, debido a que algunas de las líneas de Au que hay sobre el ARC y SiO_x se re-depositan en el sustrato durante el proceso de *lift-off*, se sumerge la muestra en un baño de ultrasonidos (US) durante 2 min para su eliminación. Finalmente, la muestra se limpia obteniéndose una nanoestructura de líneas de 360 nm de anchura y 600 nm de periodo, compuestas por una tri-capa de 40 nm de SiO_x , 5 nm de Cr y 20 nm de Au. Con este mismo proceso se fabrican también líneas compuestas por esta misma tri-capa pero con distintas dimensiones: 400 nm de anchura y 1 μm de periodo; y 700 nm de anchura y 2 μm de periodo (la Figura 6.1.a muestra un ejemplo de éstas). En el caso de la segunda muestra se realiza el proceso de *lift-off* después de la deposición de la película de SiO_x , y a continuación se depositan el Cr y el Au quedando una película continua de estos materiales sobre las líneas de SiO_x (Figura 6.1.b). Por último, la tercera de las muestras se consigue depositando estas capas por EBE directamente sobre un sustrato de vidrio.

En el artículo de la sección 6.2.2.4, se presenta una comparativa de bio-funcionalización entre estas tres muestras. Se demuestra una correcta bio-funcionalización de las nanoestructuras, consiguiendo unir la proteína utilizada solamente a la superficie de oro. Además, se comprueba que la proteína continúa teniendo actividad después de dicha unión.

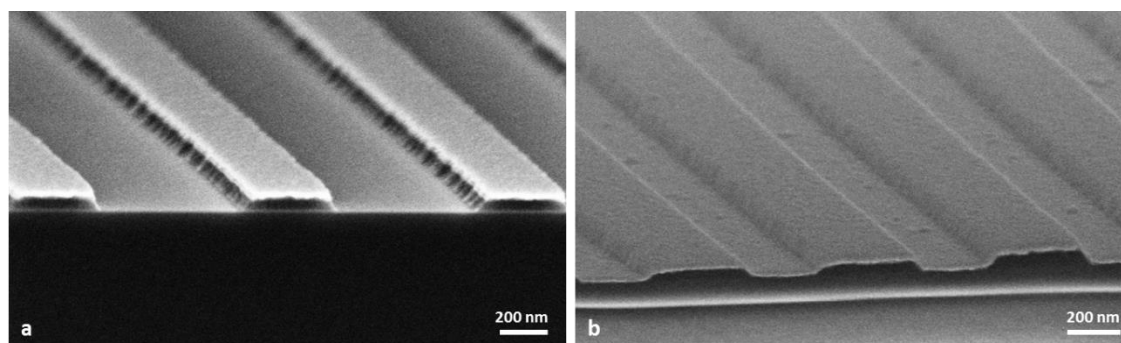


Figura 6.1. a) Nanoestructura de líneas de SiO_x , Cr y Au con un periodo de 1 μm ; b) imagen SEM de una nanoestructura de líneas de SiO_x con periodo de 600 nm recubierta por una película continua de Cr y Au. En ambos casos, el espesor de SiO_x es 40 nm, el de Cr 5 nm y el de Au 20 nm

Una vez comprobada la correcta bio-funcionalización de superficies de oro se procede a fabricar las nanoestructuras según los diseños obtenidos por simulación. Estos diseños son de líneas de oro de 360 nm de anchura, 50 nm de altura y 600 nm de periodo. El proceso es idéntico al recién descrito hasta el punto de la formación del patrón de líneas ARC y SiO_x , y sobre éste se deposita en este caso primero una película de Cr de 3 nm de espesor y otra de Au de 50 nm por EBE. A continuación se realiza un proceso de *lift-off* sumergiendo la muestra en una disolución SC1 de RCA seguido de

un baño de US para eliminar las líneas de ARC y SiO_x con el Cr y Au de encima, y dejar la superficie del vidrio con una nanoestructura de líneas de oro con las dimensiones requeridas, como se ve en la Figura 6.2.c.

La fabricación de estas nanoestructuras de líneas de oro sobre vidrio fue publicada en el artículo presentado en la sección 6.2.2.5, junto con la aplicación de su uso como biosensor LSPR. En este artículo se muestra primero una validación del método de simulación, realizando medidas de respuestas de varias disoluciones con diferentes índices de refracción (disoluciones con diferentes concentraciones de glicerina en agua), midiendo el desplazamiento de uno de los picos que pueden verse en el espectro, y comparando los resultados con los obtenidos por simulación. Se demuestra así una sensibilidad de 587 nm/RIU (RIU = unidades de índice de refracción) que está en el orden de los valores publicados recientemente para este tipo de sensores. Como prueba de su funcionamiento como biosensor, se utiliza un modelo de proteína IgG/anti-IgG (Inmunoglobulina G) y se desarrolla un protocolo de bio-funcionalización de las nanoestructuras, de regeneración superficial y de detección de dicha proteína, consiguiendo un límite de detección de $5,98 \pm 1,34 \cdot 10^{-9}$ moles/litro.

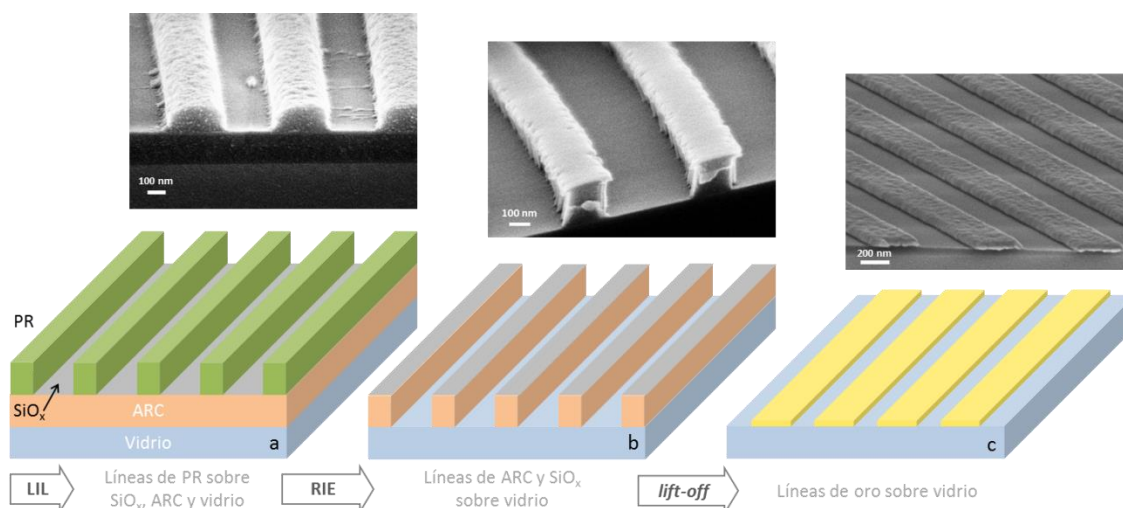


Figura 6.2. Esquema representativo de las etapas del proceso de fabricación de líneas de oro sobre vidrio con imágenes SEM de cada paso

6.2.2.2. Dobles líneas

Los diseños de diferentes nanoestructuras apuntan que un patrón de agujeros rectangulares de oro también es interesante para su uso como biosensor LSPR, pudiendo alcanzar una mayor sensibilidad que el caso de las líneas. El proceso desarrollado para fabricar agujeros cuadrados o rectangulares de oro consta de dos fabricaciones de líneas de oro consecutivas realizando unas a 90° de las otras. De este modo, se consigue una retícula en la que habrá huecos rectangulares (o cuadrados si las anchuras de las líneas son iguales) en las zonas donde no se deposita ninguna de las dos líneas y zonas con el doble espesor de oro donde éstas coinciden. A continuación se describe este proceso utilizando como guía la fabricación de unos agujeros

rectangulares con unas dimensiones de 400 nm x 240 nm y una periodicidad de 800 nm.

Al igual que el proceso anterior, se utilizan cubre-objetos de vidrio como sustratos y se deposita la tri-capa de ARC, SiO_x y PR PS4 sobre ellos. Para conseguir un patrón con periodo 800 nm, es necesario situar el conjunto de espejo y porta-muestras en una posición tal que el haz láser incida sobre la muestra con un ángulo de 11,72° respecto a su normal (véase Ecuación 1). En este caso se expone la muestra con una dosis de 27 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, se hornea y a continuación se revela. De este modo, se consigue un patrón de líneas de PR de 800 nm de periodo y unos 460 nm de anchura (Figura 6.3.a). Esta anchura se reduce hasta 400 nm por medio de un RIE de O₂ antes de transferir el patrón al SiO_x y al ARC (Figura 6.3.b). La Tabla 15 recoge los parámetros utilizados en estos tres primeros procesos RIE.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O ₂	20	10	25	210 s
SiO _x	PR	CF ₄	20	10	75	2 min
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	75	200 s

Tabla 15. Procesos RIE para disminuir la anchura de las líneas de PR y transferirlas al SiO_x y al ARC

La muestra está lista en este punto para el proceso de *lift-off*, que se realiza del mismo modo que en el caso anterior pero depositando esta vez 5 nm de Cr y 70 nm de Au. Así, se consigue una nanoestructura de líneas de oro, con 400 nm de anchura, 70 nm de altura (más los 5 nm de Cr) y 800 nm de periodo (Figura 6.3.c).

Sobre esta nanoestructura de líneas de oro se comienza de nuevo el proceso depositando las mismas capas de ARC y SiO_x, pero la PR PFI-88 en este caso. Con la misma configuración anterior de LLM se coloca la muestra en el porta-muestras en una posición que forme 90° respecto a la exposición anterior, y se expone con una dosis de 110 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Así, después de revelar se obtienen unas líneas con una anchura de unos 260 nm situadas a 90° de las líneas de oro anteriormente fabricadas (Figura 6.3.d).

A continuación se ajusta la anchura de las líneas a los 240 nm buscados por medio de un RIE de O₂, para después transferirlas al SiO_x y al ARC. Como debajo del ARC hay líneas de oro, se realiza la transferencia a esta capa utilizando una potencia menor para disminuir el efecto del *sputtering* del proceso RIE sobre este oro, que es un material más blando que el vidrio del sustrato. Con potencias más bajas la velocidad de grabado es menor, por lo que se divide este último ataque de O₂ en uno inicial con mayor potencia y uno con menor potencia cuando el Au vaya a quedar al descubierto para que el proceso no se alargue demasiado (Figura 6.3.e). La Tabla 16 recoge los parámetros de estos procesos RIE.

Por último, se realiza el segundo proceso de *lift-off* de la misma manera que el anterior. De este modo, se han fabricado muestras con agujeros rectangulares de oro

sobre vidrio, con unas dimensiones de 400 nm x 240 nm de lados y 800 nm de periodo (Figura 6.3.f). En la Figura 6.4 pueden verse dos micrografías de la nanoestructura final. Se observa el doble espesor de oro en las zonas donde se superponen las dos líneas de oro.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O ₂	20	10	25	70 s
SiO _x	PR	CF ₄	20	10	75	2 min
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	75	90 s
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	25	270 s

Tabla 16. Procesos RIE para disminuir la anchura de las segundas líneas de PR y transferirlas al SiO_x y al ARC. El RIE de transferencia al ARC se ha dividido en dos disminuyendo la potencia en el segundo

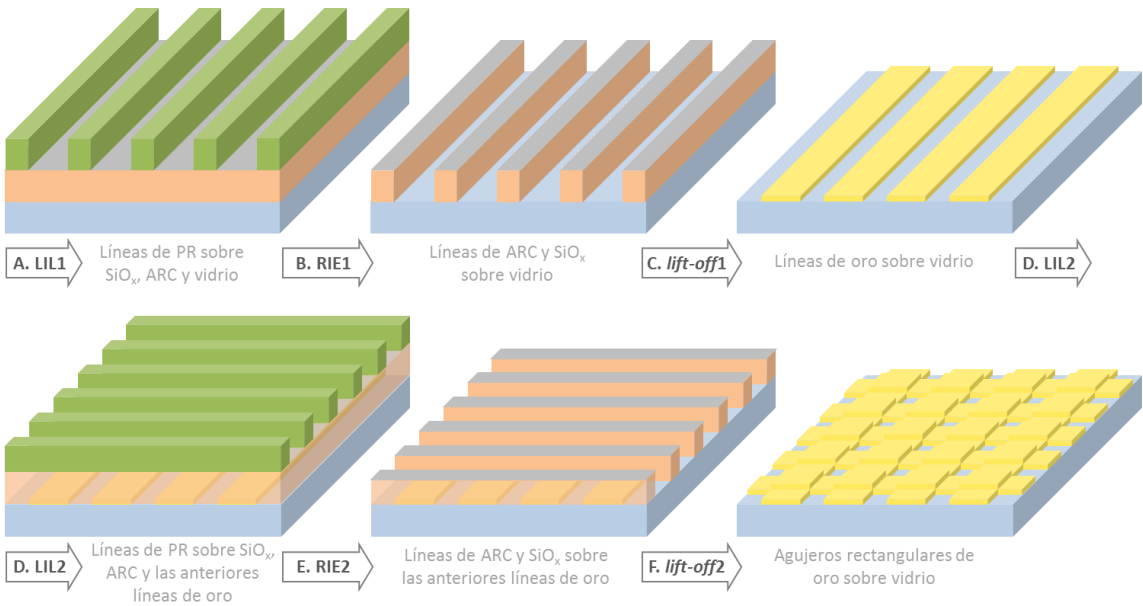


Figura 6.3. Esquema representativo de las etapas del proceso de fabricación de agujeros rectangulares de oro sobre vidrio

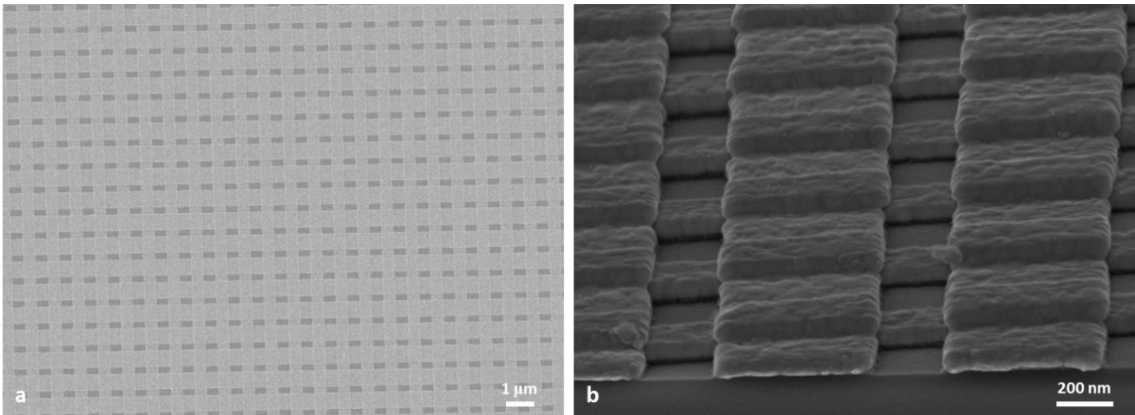


Figura 6.4. Imágenes de SEM en planta (a) y perfil (b) de la nanoestructura fabricada con agujeros rectangulares de oro sobre vidrio

La caracterización de estas nanoestructuras muestra de nuevo una buena concordancia con las simulaciones, consiguiendo una sensibilidad mayor que las líneas

anteriores. Sin embargo, el pico se encuentra en una zona mucho más ruidosa del espectro lo que supone una desventaja respecto a las nanoestructuras de líneas.

6.2.2.3. Pilares circulares

El proceso de fabricación de pilares circulares de oro es similar al de fabricación de líneas descrito en la sección 6.2.2.1. La principal modificación es que se realiza una doble exposición durante la LIL para obtener un patrón de agujeros en lugar de uno de líneas en la película de PR. A continuación se describen los pasos de este proceso utilizando como ejemplo una fabricación de pilares de oro de 360 nm de diámetro, 50 nm de altura y 600 nm de periodo.

Sobre sustratos de vidrio previamente limpiados con piraña se deposita ARC XHRiC-16 por *spin coating* a 1.800 rpm de velocidad de giro, obteniendo un espesor de 210 nm. A continuación una película de SiO_x de 20 nm de espesor por EBE y finalmente una película de la PR negativa PS4 de unos 200 nm de espesor de nuevo por *spin coating*.

Para un periodo de 600 nm se coloca el conjunto de espejo y porta-muestras del LLM para hacer incidir el haz láser sobre la muestra con un ángulo de 15,71° respecto a su normal (véase Ecuación 1). Se expone la muestra con una dosis doble de 2x15 μJ/cm², girando la muestra 90° entre las exposiciones, se hornea a 110°C durante 90 s y se revela sumergiéndola en el revelador CD-26 durante 1 min a TL. De este modo, se consigue un patrón de agujeros de PR de 600 nm de periodo y 320 nm de diámetro (Figura 6.5.a). Este diámetro se aumenta hasta los 360 nm deseados mediante un RIE de O₂ y el patrón se transfiere a continuación al SiO_x y al ARC a través de RIEs de CF₄ y O₂ respectivamente (Figura 6.5.b). La Tabla 17 recoge los parámetros utilizados en estos tres procesos RIE.

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
PR	-	O ₂	20	10	25	150 s
SiO _x	PR	CF ₄	20	10	75	2 min
ARC	SiO _x	O ₂	20	10	75	190 s

Tabla 17. Procesos RIE para aumentar el diámetro de los agujeros de PR y transferirlos al SiO_x y al ARC

Sobre estos agujeros de ARC y SiO_x en el sustrato de vidrio, se deposita primero una película de Cr de 5 nm de espesor y otra de Au de 50 nm por EBE, para realizar un proceso de *lift-off* utilizando una disolución SC1 de RCA. Así, se fabrica sobre la superficie del vidrio una nanoestructura de pilares de oro de 360 nm de diámetro y 50 nm de altura (más los 5 nm de Cr) con un periodo de 600 nm (Figura 6.5.c).

La caracterización de estas nanoestructuras de pilares muestra también una buena concordancia con los resultados obtenidos por simulación. En este caso, la sensibilidad es similar a la obtenida con las líneas y se obtiene un pico más pronunciado, lo que hace a la nanoestructura de pilares mejor para su uso como biosensor. Estos

resultados, junto con una comparativa con las líneas de oro, serán objeto de una próxima publicación.

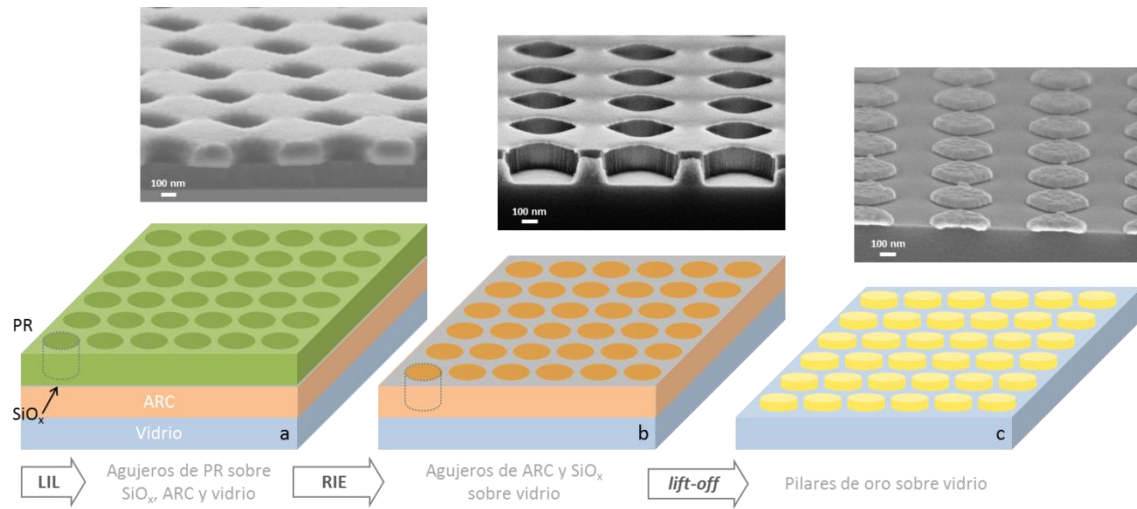


Figura 6.5. Esquema representativo de las etapas del proceso de fabricación de pilares de oro sobre vidrio con imágenes SEM de cada paso

6.2.2.4. Artículo IV: Bio-funcionalización de nanoestructuras de oro

“Conjugation of Active Iron Superoxide Dismutase to Nanopatterned Surfaces”

E. Tellechea, **I. Cornago**, P. Ciaurriz, J. F. Moran y A. C. Asensio

Artículo publicado en la revista *IEEE Transactions on nanobioscience*. 11, 2, Junio 2012.

La contribución del autor a este artículo ha sido el desarrollo del proceso de fabricación y la obtención de las muestras de líneas de SiO_x, Cr y Au sobre vidrio utilizadas.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

6.2.2.5. Artículo V: Biosensor LSPR con nanoestructuras de líneas de oro

“Regenerable Plasmonic Biosensor Based on Gold Nanolines Pattern and Common Laboratory Spectrophotometer”

F. Fernández, O. García-López, E. Tellechea, A. C. Asensio, J. F. Moran e **I. Cornago**

Artículo publicado en la revista *IEEE Transactions on nanotechnology*. 13, 2, Enero 2014.

La contribución del autor a este artículo ha sido el desarrollo del proceso de fabricación de líneas de oro sobre vidrio, además de la fabricación de todas las muestras utilizadas en el trabajo.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

6.3. BIOSENSOR RNP

6.3.1. Proyecto EnviGuard

La contaminación en aguas marinas ha sido y es un problema presente a lo largo de los años, que preocupa en gran medida tanto a los organismos de protección medioambiental, como al entorno de seguridad alimentaria. Por ello, la Comisión Europea contempla la protección del agua como una de sus prioridades, realizando grandes inversiones en proyectos de investigación y desarrollo de sistemas que ayuden o faciliten esta protección.

EnviGuard es un proyecto europeo del 7º Programa Marco (FP7), concedido a finales de 2013 a un consorcio liderado por el centro alemán TTZ Bremerhaven y compuesto por un total de 18 instituciones de 8 países diferentes, entre los que se encuentra Cemitec. El objetivo del proyecto es el desarrollo de un sistema compuesto por tres biosensores con una especificidad y precisión elevada para detectar *in situ* contaminantes y microorganismos peligrosos que son actualmente difíciles de detectar en aguas marinas. El biosensor debe poder usarse tanto en acuicultura como en estaciones medioambientales como sistema de monitorización del estado de mares y océanos, siendo capaz de detectar la presencia de microalgas tóxicas, virus, bacterias, toxinas y bifenilos policlorados (PCB, del inglés *polychlorinated biphenyls*).

El sistema, formado por tres módulos sensores integrados en un dispositivo portátil, recoge la información necesaria del mar en tiempo real, la guarda y la envía a un servidor a través de internet. Estos tres módulos sensores son los siguientes:

- Unidad de detección de algas: es un sensor electro-químico que se encarga de detectar las siguientes microalgas tóxicas: *Alexandrium minutum*, *Alexandrium tamarense*, *Alexandrium minutum* *Alexandrium ostenfeldii* y *Pseudonitzschia sp.*
- Unidad de detección de patógenos: es un sensor óptico de fluorescencia que se encarga de detectar el virus *Betanodavirus* y la bacteria *E. Coli*.
- Unidad de detección química: es un sensor óptico que detecta toxinas provenientes de microalgas, en concreto la saxitoxina y el ácido ocadaico, y dos tipos de PCBs (PCB 126 y PCB 169).

Dentro del proyecto Cemitec es el líder del paquete de trabajo 4, encargado de desarrollar la tercera unidad, es decir, un biosensor óptico para la detección química. En este paquete de trabajo intervienen otros 5 socios del consorcio. Esta unidad de detección está basada en celdas biofotónicas que utilizan anticuerpos monoclonales como bioreceptores selectivos de las sustancias a detectar y nanopilares resonantes (RNP) como transductor [83]. Estas celdas biofotónicas se integran en un chip de microfluídica con diferentes canales que permiten obtener información sobre los diferentes compuestos de interés de forma simultánea. A continuación se describe el desarrollo del proceso de fabricación de RNP.

6.3.2. Nanopilares resonantes – RNP

6.3.2.1. Requerimientos

El Centro de Tecnología Biomédica de la Universidad Politécnica de Madrid (CTB-UPM) ha estudiado por simulación en los últimos años el comportamiento de los nanopilares resonantes [83]. Así, el objetivo de este apartado es el desarrollo de un proceso de fabricación de RNP que permita comprobar y validar las simulaciones realizadas. Éstas utilizan un modelo utilizado en trabajos previos [84], basado en el cálculo de índices de refracción efectivos y la reflectividad de *stacks* multicapa, a través de un método simplificado que utiliza la ecuación de Maxwell-Garnett de medios efectivos.

Los RNP utilizados en este proyecto están formados por una multicapa compuesta de una cavidad central de SiO_2 y de un número determinado de reflectores formados por bicapas de SiO_2 y Si_3N_4 (Figura 6.6 [85]). La respuesta óptica de los RNP puede ajustarse modificando el espesor de la cavidad central, así como el espesor y número de reflectores. Los factores principales a la hora de seleccionar las dimensiones de los RNP son: que tengan una buena respuesta óptica (traducido en buena sensibilidad), y que tengan una mojabilidad adecuada para su uso como biosensor.

De resultados anteriores, se conoce que una muestra de RNP distribuidos en red cuadrada, y con un diámetro de 200 nm proporciona una buena respuesta óptica y que, manteniendo este diámetro, esta respuesta es mejor cuanto más altos y más juntos unos de otros puedan fabricarse los pilares. Sin embargo, estas características pueden jugar en contra de la mojabilidad de la superficie. Por ello, en la primera fabricación de RNP que es la que entra en el marco de esta tesis, se propone fabricar 6 chips con diferentes configuraciones de RNP: diámetros de 200 nm; periodos de 300 nm, 400 nm y 600 nm; alturas de hasta 3 μm ; y dos multicapas diferentes, una con 10 reflectores y otra con 18, para poder optimizar tanto la respuesta óptica como la mojabilidad.

La velocidad de grabado del Si_3N_4 con los procesos RIE a utilizar no es muy diferente a la del SiO_2 y el SiO_x y, además, el *stack* necesario tiene una mayor cantidad de SiO_2 que de Si_3N_4 . Por ello, se decide desarrollar el proceso de fabricación de pilares en una capa de SiO_x depositada por EBE para, una vez optimizada la formación de pilares en este material, adaptar el proceso a los sustratos con el *stack* necesario para los RNP, que son suministrados por el CTB-UPM.

A continuación se describe en detalle el proceso de fabricación de los RNP (con alturas de hasta 2,9 μm) junto con el estudio realizado de la formación de los pilares.

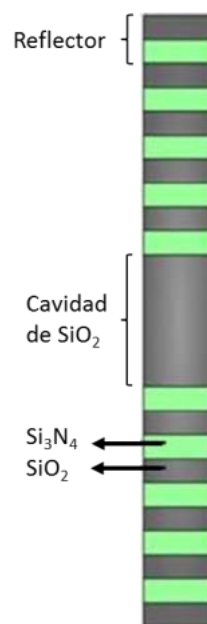


Figura 6.6. Esquema de un RNP [85]

6.3.2.2. *Stack y LIL*

Para el desarrollo del proceso de fabricación de pilares de SiO_x , se utilizan como sustratos obleas de Si pulido y cubre-objetos de vidrio (véase sección 3.1) que se limpian con disolución piraña antes de depositar sobre ellos por EBE una película de SiO_x de 3 μm de espesor. Una vez optimizado el proceso de fabricación sobre este SiO_x , se comienza a trabajar con los sustratos necesarios para fabricar los chips de RNP, que se tratan de muestras rectangulares de vidrio de 20 mm x 10 mm con la multicapa de SiO_2 y Si_3N_4 depositada por CVD. En ambos casos el proceso de fabricación tiene una base similar al presentado en la sección 5.3.2 de fabricación de pilares de Si. La diferencia y dificultad añadida radica en la gran altura y consiguiente relación de aspecto (RA) requerida en este caso.

El proceso comienza con la deposición de un *stack* con la tri-capa habitual sobre la película de SiO_x o sobre la multicapa. Como son diferentes sustratos de partida y se van a fabricar nanoestructuras con varios periodos, es necesario calcular el espesor de ARC para cada uno de los casos. Estos cálculos se realizan mediante el programa RGUI y se observa que en todas las combinaciones la reflectancia está por debajo del 1% para un espesor de ARC de 200 nm (véanse las gráficas de la Figura 6.7 como ejemplo). Por ello, se decide unificar el espesor de ARC para simplificar el proceso y se comienza depositando el ARC XHRiC-16 por *spin coating* con una velocidad de giro de 2.000 rpm, obteniendo un espesor de 200 nm. Sobre el ARC se deposita una película de SiO_x de 20 nm de espesor por EBE y finalmente una película de la PR negativa NR7 de 200 nm de espesor de nuevo por *spin coating*.

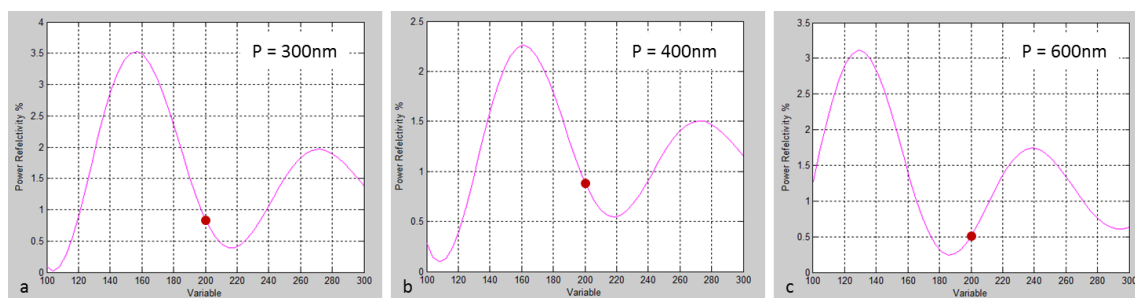


Figura 6.7. Gráficas de reflectancia frente a espesor de ARC proporcionadas por el programa RGUI, para los casos de un *stack* con ARC, SiO_x y PR sobre una multi-capa de 18 reflectores y periodos de 300 nm (a), 400 nm (b) y 600 nm (c). Queda marcado el punto de la curva correspondiente a un espesor de ARC de 200 nm, que proporciona una reflectancia inferior al 1% en todos los casos

Se utiliza el LLM para obtener patrones de agujeros en la película de PR con periodos de 300 nm, 400 nm y 600 nm, para lo que se coloca el conjunto de espejo y porta-muestras en la posición para que el haz láser incida sobre la muestra con unos ángulos respecto a su normal de $32,8^\circ$, $23,97^\circ$ y $15,71^\circ$ respectivamente (véase Ecuación 1). Se exponen las muestras con unas dosis dobles de $2 \times 43 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($P = 300 \text{ nm}$), $2 \times 71 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($P = 400 \text{ nm}$) y $2 \times 90 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($P = 600 \text{ nm}$), a continuación se hornean todas las muestras a 100°C durante 60 s y se revelan sumergiéndolas en una disolución acuosa con un 1,7% de TMAH durante 1 min a TL (Figura 6.14.a). De este modo, como puede

verse en la Figura 6.8 se consiguen tres tipos diferentes de patrones de agujeros de PR: a) diámetro 150 nm y periodo 300 nm; b) diámetro 150 nm y periodo 400 nm; y c) diámetro 210 nm y periodo 600 nm.

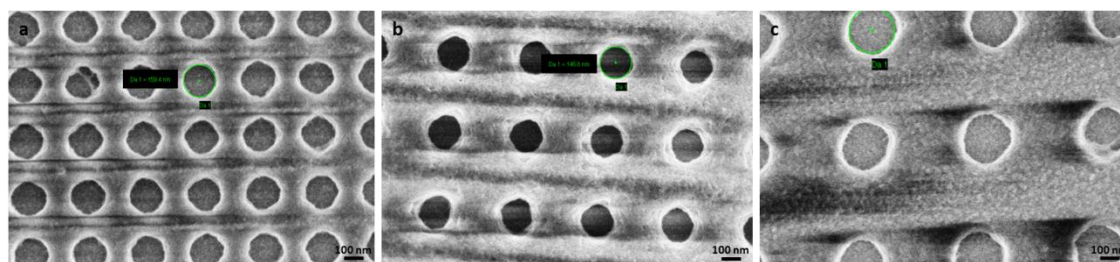


Figura 6.8. Patrones de agujeros en PR para los diferentes periodos a fabricar: a) 300 nm; b) 400 nm; c) 600 nm

6.3.2.3. Primera transferencia y lift-off

Una vez formado el patrón de agujeros en la película de PR, éste se transfiere a las siguientes capas de SiO_x y ARC a través de RIEs de CF_4 y O_2 respectivamente, cuyos parámetros han sido elegidos de forma similar a procesos anteriores (véanse Figura 6.14.b y Tabla 18).

Para grabar unos pilares tan altos como indican los requerimientos, es necesario utilizar una máscara dura por lo que no sirve una máscara de pilares de PR o ARC. Así, se ha comenzado con una PR negativa para, una vez obtenido el patrón de agujeros de ARC y SiO_x con un perfil de *undercutting*, realizar un proceso de *lift-off*. Para ello se deposita sobre las muestras una película de Cr de 150 nm de espesor por EBE. A continuación se sumergen las muestras en una disolución SC1 de RCA para eliminar el patrón de agujeros de ARC y SiO_x con el Cr de encima, y dejar sobre la película de 3 μm de SiO_x o sobre la multicapa de SiO_2 y Si_3N_4 una nanoestructura de pilares de Cr de 150 nm de altura, y diámetros y periodos como los de los patrones de agujeros de PR (Figura 6.14.c).

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
SiO_x	PR	CF_4	20	10	75	2 min
ARC	SiO_x	O_2	20	10	25	11 min

Tabla 18. Procesos RIE para transferir el patrón de agujeros de PR al SiO_x y al ARC

6.3.2.4. Optimización del grabado de pilares de SiO_x

La formación de los pilares requeridos, teniendo en cuenta su altura, diámetro y la separación entre ellos, no es algo obvio ni sencillo utilizando un equipo RIE con gases de base F. Por ello, es necesario un profundo estudio de la formación de estos pilares de SiO_x para poder después extrapolarlo a la fabricación de RNP. Los tres factores más importantes, y en los que se presta especial atención durante el grabado intentando minimizar su efecto, son: el estrechamiento central de los pilares, la inclinación de sus

paredes y su rugosidad superficial. La Figura 6.9 muestra tres imágenes SEM de pilares que sufren estos 3 efectos indeseados.

El principal problema para la formación de pilares altos es su estrechamiento central durante el grabado (Figura 6.9.a) ya que, si éste es excesivo, los pilares pueden doblarse e incluso llegar a romperse. Este efecto sucede por las interacciones existentes en un proceso RIE entre iones, radicales, electrones y compuestos volátiles (véase sección 3.6.1), o entre éstos y los bordes de los propios pilares cuando son muy altos o están muy cerca unos de otros [70]. Como en las muestras fabricadas el diámetro es similar y lo que se cambia es el periodo, a periodos menores mayor estrechamiento habrá en los pilares para alturas similares. Este estrechamiento es inevitable en los procesos RIE utilizados para las alturas de pilares requeridas por lo que, a pesar de minimizar su incidencia, la máxima altura posible será mayor para el caso de periodo 600 nm que para 400 nm y 300 nm.

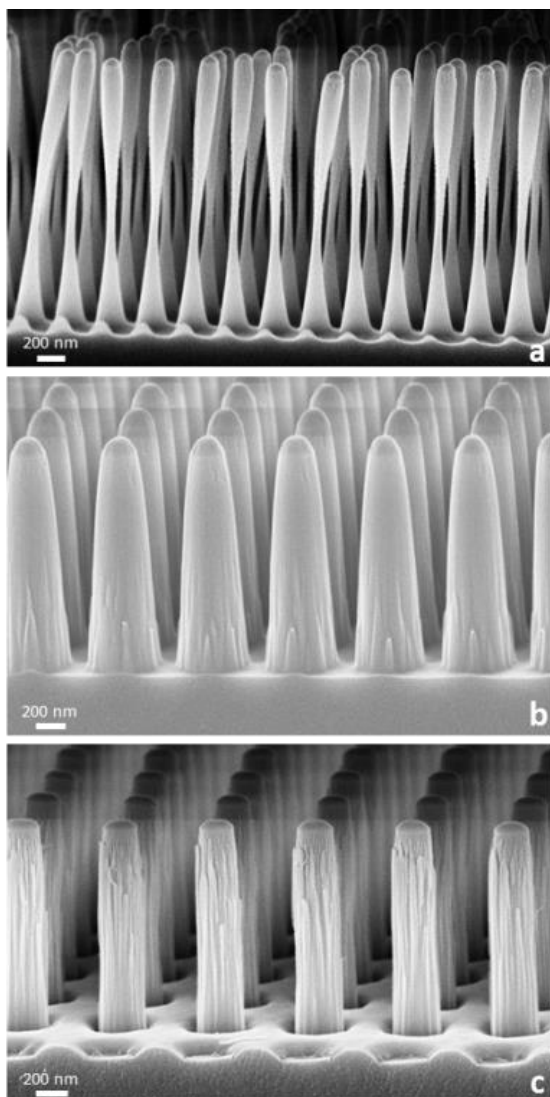


Figura 6.9. Imágenes SEM que representan los tres efectos indeseados en la formación de pilares: a) estrechamiento central; b) inclinación de paredes; c) rugosidad lateral

Intentar evitar la inclinación de las paredes (Figura 6.9.b) es también importante para conseguir pilares con alta RA. Como se ha explicado en la sección 5.2 sobre la formación de conos, la combinación de RA altas con motivos que van acercándose cada vez más unos a otros, puede hacer que la velocidad de grabado disminuya drásticamente e incluso sea nula si las bases de estos motivos llegan a tocarse [71].

En cuanto a la rugosidad de las paredes de los pilares, se intenta también minimizar en este estudio, ya que afecta a la respuesta óptica de dichos pilares. La Figura 6.9.c muestra una imagen SEM de unos pilares con demasiada rugosidad lateral.

En este estudio se varían los parámetros principales de los procesos RIE: gases, concentración de los gases, presión de la cámara y potencia RF; con el fin de obtener la mejor combinación minimizando el estrechamiento, la inclinación y la rugosidad de las paredes. Teniendo en cuenta la dificultad de caracterizar estos efectos y conseguir

valores cuantificables de los mismos, se puntúa del 1 (peor caso) al 5 (mejor caso) cada uno de los tres factores a considerar tras su observación en el SEM, con el fin de tener valores numéricos que ayuden a elegir los mejores resultados.

Se comienza con un primer barrido en el que se realiza una comparación entre los 3 gases utilizados (CF_4 , una mezcla de CHF_3/SF_6 y una mezcla de CHF_3/O_2), para ver cuál es el que proporciona mejores resultados y así seguir con la optimización. En la parte izquierda de la gráfica de la Figura 6.10 pueden verse los resultados obtenidos tras esta evaluación. En concreto, los procesos A, B y C de la gráfica corresponden con procesos que utilizan los gases CF_4 , $\text{CHF}_3:\text{SF}_6$ y $\text{CHF}_3:\text{O}_2$ respectivamente, con 10 mT de presión de cámara y 50 W de potencia. Se observa que el proceso C, que utiliza la mezcla de $\text{CHF}_3:\text{O}_2$, obtiene la mejor puntuación de los tres.

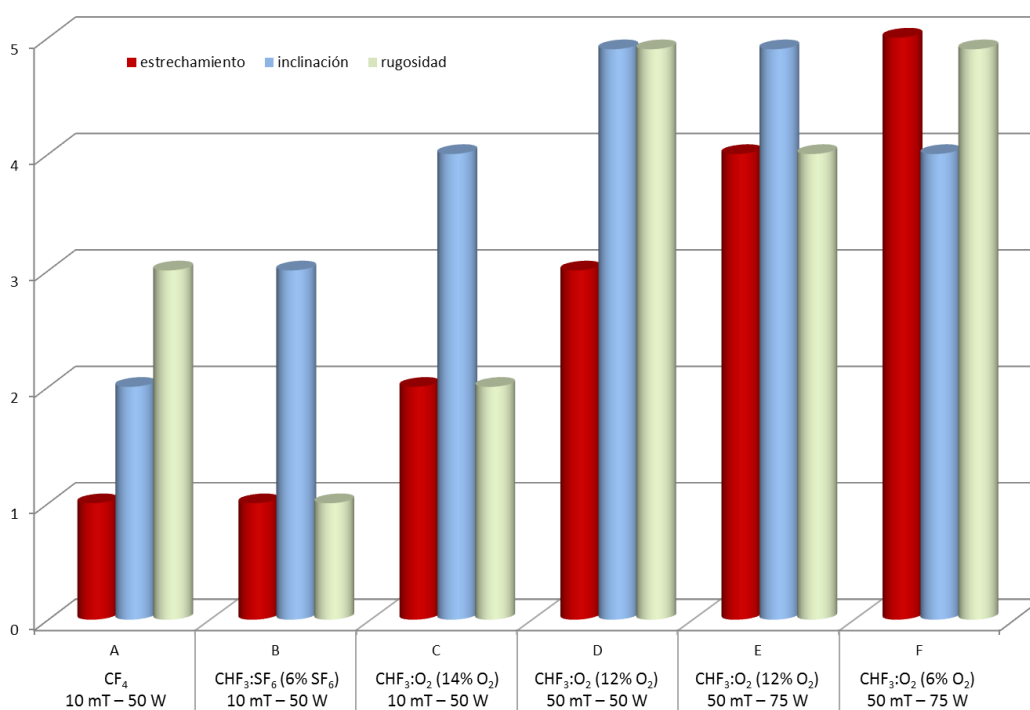


Figura 6.10. Gráfica que muestra la puntuación obtenida en los tres factores evaluados (estrechamiento central, inclinación de las paredes y rugosidad lateral) de 6 de los procesos RIE utilizados para optimizar la formación de los pilares. Se observa que el proceso F consigue los mejores resultados

Una vez se eligen los gases a utilizar en el grabado, se ajustan el resto de parámetros del proceso RIE para mejorar la formación de los pilares. Se varía la presión de la cámara entre 10 mT y 100 mT; la potencia RF entre 25 W y 150 W; y la concentración de O_2 en la mezcla $\text{CHF}_3:\text{O}_2$ entre un 3% y un 14%. Primero, se observa que los tres efectos considerados mejoran utilizando una presión en la cámara de 50 mT (proceso D de la Figura 6.10). A continuación se observa que la potencia óptima para conseguir disminuir el estrechamiento central, que como ya se ha comentado es el factor más importante, es 75 W (proceso E de la Figura 6.10). Finalmente se determina que con un 6% de O_2 se consiguen los mejores resultados en el rango de concentraciones evaluados. Así, después de esta evaluación numérica de los tres efectos considerados

para todos los experimentos realizados (un total de 47), se concluye que el proceso RIE óptimo para la formación de estos pilares es el proceso F de la Figura 6.10, que utiliza una mezcla de gases de $\text{CHF}_3:\text{O}_2$ con un 6% de O_2 , una presión en la cámara de 50 mT y una potencia RF de 75 W. Probablemente existan metodologías y diseños de experimentos que permitan realizar esta optimización del proceso de grabado de los pilares de una forma más metódica y objetiva, pero el método de valoración utilizado ha permitido desarrollar un proceso que, como se ve a continuación, es capaz de fabricar pilares de hasta $2,9\ \mu\text{m}$, cumpliendo con las especificaciones requeridas.

Utilizando este proceso RIE con diferentes tiempos de grabado, se fabrican varios chips con pilares de SiO_x en sustratos de Si y vidrio (Figura 6.11), con periodicidades de 300 nm, 400 nm y 600 nm, llegando a alcanzar una altura de los pilares en el tercer caso de $2,9\ \mu\text{m}$ (Figura 6.11.b). Como puede verse en las micrografías 'b' y 'd' de la Figura 6.11, los efectos de estrechamiento, inclinación y rugosidad no se han podido eliminar completamente en las muestras fabricadas, aunque no eliminan su comportamiento como RNP como se verá más adelante. También se puede apreciar un redondeo en la parte superior, debido a que en esas muestras todavía está el resto de la máscara de Cr. Para las muestras finales, ésta se elimina mediante un ataque húmedo con Cr *etchant*. La configuración final de las muestras puede verse en las fotografías 'a' y 'c' de la Figura 6.11, en las que las zonas nanoestructuradas consisten en cuadrados de $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ distribuidos en la muestra.

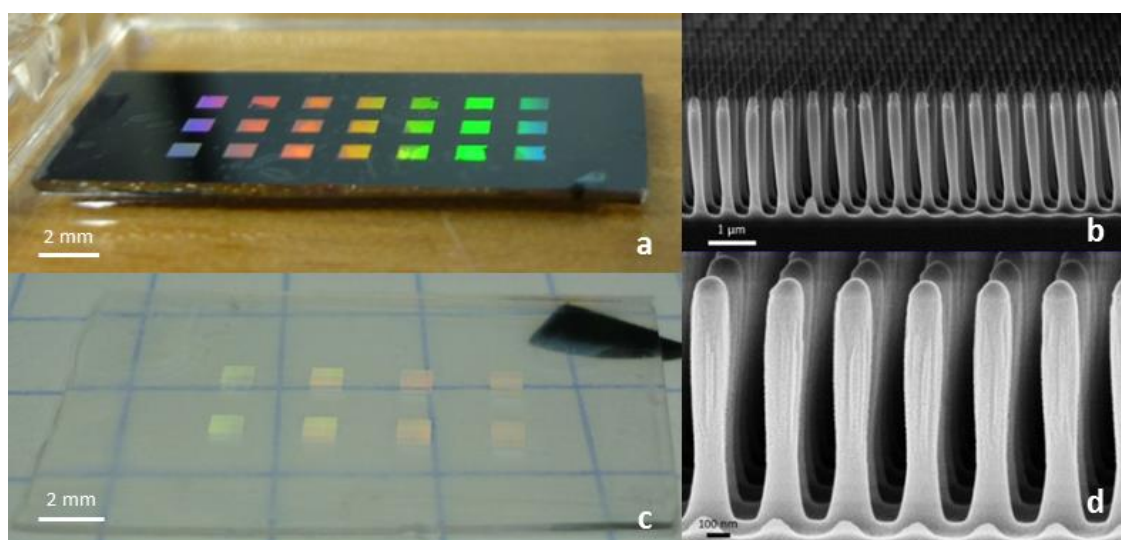


Figura 6.11. Fotografías y micrografías de dos de los chips fabricados: a y b) chip de Si con pilares de SiO_x de $2,9\ \mu\text{m}$ de altura y 600 nm de periodo; c y d) chip de vidrio con pilares de SiO_x de $1,2\ \mu\text{m}$ de altura y 400 nm de periodo

6.3.2.5. Pilares multicapa

Una vez se tiene el proceso RIE que da mejores resultados en la fabricación de pilares de SiO_x , se prueba dicho proceso en sustratos con la multicapa de SiO_2 y Si_3N_4 para comprobar que la optimización en pilares de SiO_x era una buena aproximación, y poder fabricar chips con RNP. Se observa que la velocidad de grabado vertical utilizando este

proceso RIE es 17 nm/min para el SiO_2 y 14,5 nm/min para el Si_3N_4 , lo que da una velocidad de grabado media de la multicapa de 16,1 nm/min, teniendo en cuenta la cantidad de cada material que forma el *stack*. Así, con los mismos procesos, las alturas de los RNP que pueden conseguirse son similares a las de los pilares de SiO_x previamente fabricados. Además, los tres efectos indeseados considerados durante la optimización no sufren importantes cambios entre la formación de los pilares de SiO_x y los formados en la multicapa utilizando el proceso RIE seleccionado. Por estas razones, se utiliza el proceso RIE de gases $\text{CHF}_3:\text{O}_2$ con un 6% de O_2 , una presión en la cámara de 50 mT y una potencia RF de 75 W, en la fabricación de los chips definitivos en el proyecto.

Como se ha explicado en el apartado 6.3.2.1, se propone la fabricación de 6 chips diferentes de 20 mm x 10 mm, cada uno de ellos con unos RNP con unas características determinadas. En la Figura 6.12 puede verse como ejemplo una fotografía de uno de ellos, y la Figura 6.13 muestra una tabla que reúne las características de los chips fabricados, con una imagen SEM de cada uno de ellos.

La caracterización óptica de estos chips ha dado como resultado la publicación de un artículo (véase sección 6.3.2.6), donde además se muestran unos resultados

preliminares de su uso como transductores de refractómetros, para su aplicación posterior como biosensor. En esta caracterización óptica se observa cómo las superficies con RNP presentan un pico de resonancia. La longitud de onda a la que se produce esta resonancia varía con el índice de refracción del medio en el que se encuentran los RNP. Así, en el artículo se presenta esta variación en la longitud de onda con diferentes disoluciones de etanol en agua, que hacen variar el índice de refracción entre 1,33 y 1,342. Se muestra también que estas mediciones tienen una sensibilidad de 326 nm/RIU, valor alto en comparación con las sensibilidades publicadas recientemente para este tipo de sensores. Por otro lado, el desarrollo y optimización del proceso de fabricación de los RNP recogido en esta sección, será también objeto de una próxima publicación.

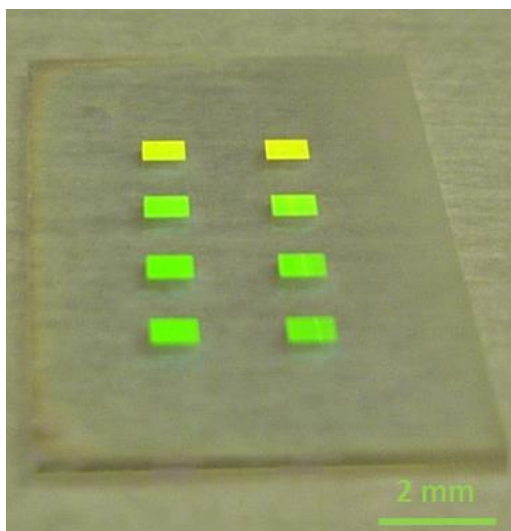


Figura 6.12. Fotografía de uno de los chips fabricados con RNP

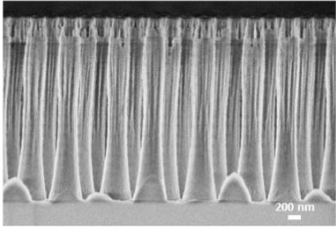
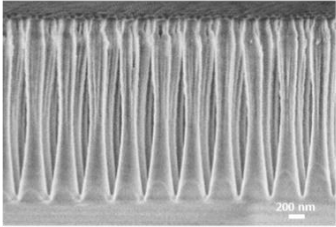
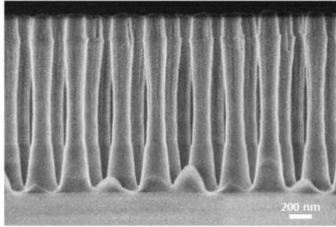
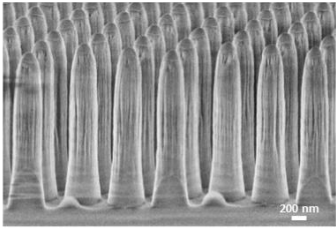
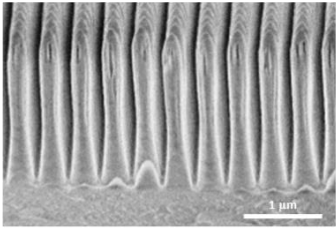
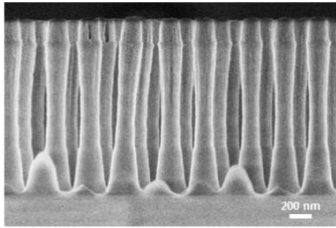
		periodo		
		600 nm	400 nm	300 nm
stack	18 reflectores	$h = 2,9 \mu\text{m} - \varnothing = 240\text{-}390 \text{ nm}$ 	$h = 2,3 \mu\text{m} - \varnothing = 170\text{-}260 \text{ nm}$ 	$h = 1,4 \mu\text{m} - \varnothing = 150\text{-}230 \text{ nm}$ 
	10 reflectores	$h = 2,1 \mu\text{m} - \varnothing = 250\text{-}380 \text{ nm} *$ 	$h = 2 \mu\text{m} - \varnothing = 180\text{-}250 \text{ nm} *$ 	$h = 1,4 \mu\text{m} - \varnothing = 150\text{-}230 \text{ nm}$ 

Figura 6.13. Tabla que reúne las características de los 6 chips fabricados con RNP utilizando 2 *stacks* con 10 y 18 reflectores y los 3 periodos de 600 nm, 400 nm y 300 nm, con imágenes SEM representativas de cada uno de ellos (*h* y \varnothing se refieren a la altura y el diámetro de los pilares respectivamente). *Estas dos micrografías muestran los RNP en el paso previo a la eliminación de la máscara de Cr

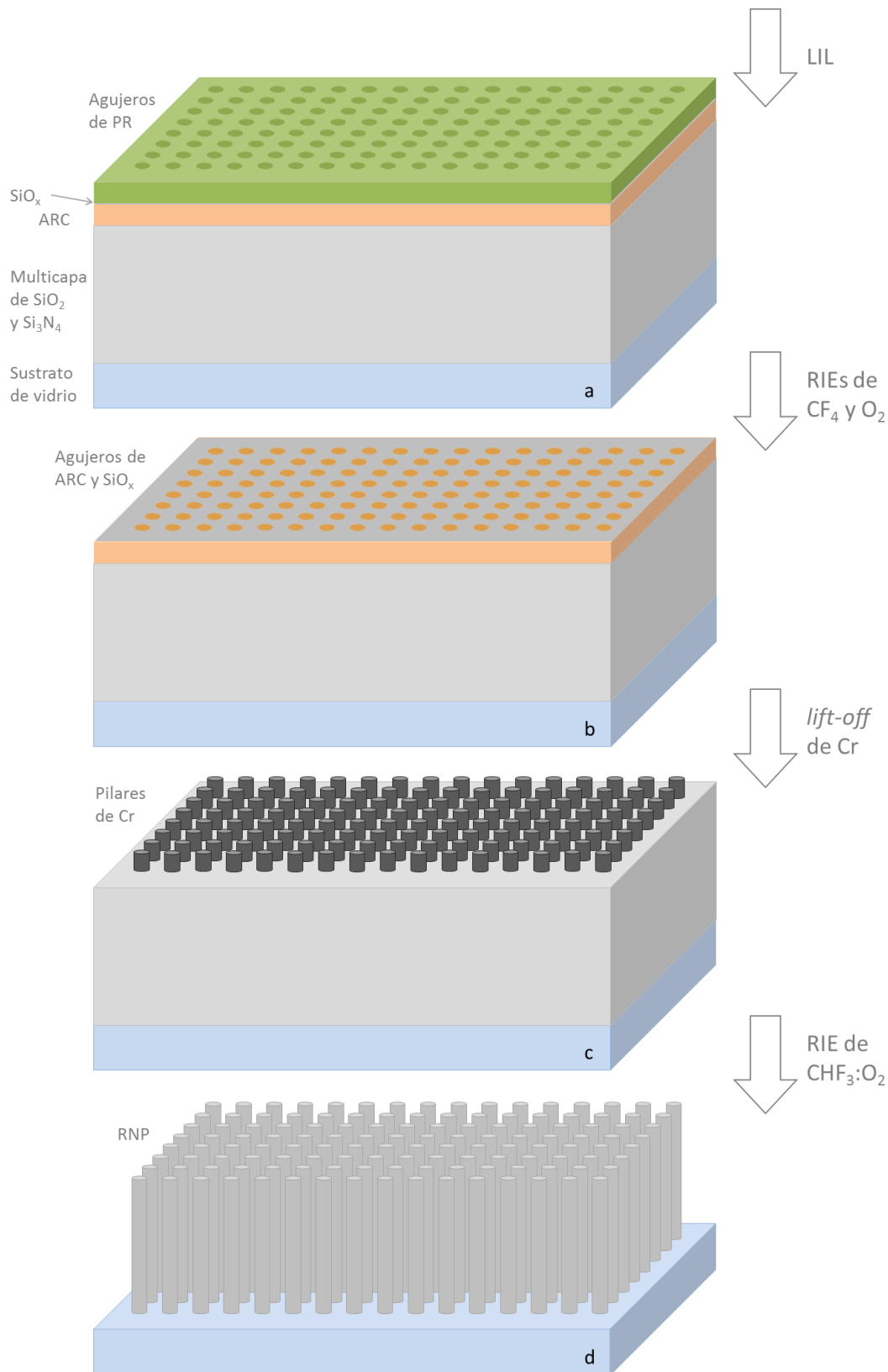


Figura 6.14. Esquema de las etapas del proceso de fabricación de RNP: a) patrón de agujeros de PR; b) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; c) patrón de pilares de Cr; d) nanopilares resonantes

6.3.2.6. Artículo VI: Sensado bio-químico con RNP

“Arrays of resonant nanopillars for biochemical sensing”

A. L. Hernández, R. Casquel, M. Holgado, **I. Cornago**, F. J. Sanza, B. Santamaría, M. Maigler, F. Fernández, A. Lavín y M. F. Laguna

Artículo publicado en la revista *Optics Letters*. 40, 10, Mayo 2015.

La contribución del autor a este artículo ha sido el desarrollo y optimización del proceso de fabricación de los RNP, además de la fabricación de todas las muestras y/o chips utilizados en el trabajo.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

7. CONCLUSIONES | CONCLUSIONS

a) Conclusiones

La primera y más importante conclusión de la presente tesis doctoral es que se han aprendido y asentado sólidamente las capacidades necesarias para la fabricación de nanoestructuras mediante litografía por interferencia láser. En esta línea, se han estudiado y optimizado las técnicas disponibles para las tres etapas comunes de todos los procesos:

- La preparación del *stack* mediante las técnicas de *spin coating* y evaporación por haz de electrones.
- La formación de patrones mediante litografía por interferencia láser, más en concreto la influencia de la dosis de exposición, la homogeneidad del patrón y el área máxima de exposición, además de los procesos de horneado y revelado.
- La transferencia de patrones a los materiales necesarios, principalmente mediante las técnicas de grabado por iones reactivos y *lift-off*, prestando especial atención a la primera.

Una vez adquiridas estas capacidades, se ha podido desarrollar varios procesos de fabricación de nanoestructuras con diferentes formas y materiales, que poseen propiedades ópticas que pueden ser utilizadas en varias aplicaciones, quedando éstas englobadas en dos grandes bloques: superficies anti-reflectantes y biosensores.

b) Conclusions

The first and most important conclusion of this thesis is that the needed capabilities for the fabrication of nanostructures by means of laser interference lithography have been learnt and strongly settled. In this way, the available techniques of the three common steps for all the processes have been studied and optimized:

- Stack preparation by spin coating and e-beam evaporation.
- Pattern formation by laser interference lithography, with deeper studies on the influence of the exposure dose, the pattern uniformity, the maximum exposed area, as well as the influence of baking and development processes.
- The pattern transfer to the needed materials, mainly using reactive ion etching and lift-off processes, being the deepest studied the first technique.

With these acquired skills, several nanostructures fabrication processes have been developed, with different dimensions, shapes and materials. These nanostructures have special optical properties that can be used for different applications, which are classified in two groups: anti-reflective surfaces and biosensors.

7.1. SUPERFICIES ANTI-REFLECTANTES | ANTI-REFLECTIVE SURFACES

7.1.1. Nanoconos | Nanocoones

a) Nanoconos

Se ha desarrollado un nuevo proceso para la fabricación de nanoconos periódicos de sílice que permite aumentar la relación de aspecto (RA) hasta un valor de 7 frente a la RA de 5 que se había obtenido previamente por compañeros del autor. Según simulaciones realizadas, conos con RA 7 permiten conseguir una transmitancia en superficies de sílice por encima del 99% entre 400 nm y 1 μm de longitud de onda, y por encima del 95% entre 1 μm y 3 μm , con un ángulo de incidencia de 60°.

Se ha desarrollado también un nuevo proceso de fabricación de nanoconos de sílice, que reduce el tiempo de fabricación respecto al anterior en un 40%, y reduce las etapas del proceso pasando de 14 a 8. Siguiendo este proceso, se ha fabricado una oblea de sílice de 10 cm de diámetro como demostrador, con nanoconos de periodo 200 nm y RA 3 en ambas caras. Esta oblea mejora la transmitancia respecto a una oblea sin nanoestructurar desde un 93% hasta un 98% en todo el espectro visible, llegando a un 99% entre 400 nm y 500 nm de longitud de onda en incidencia normal.

Se han adaptado estos procesos de fabricación de nanoconos de sílice a otros materiales y otros equipos, desarrollando nuevos procesos que permiten fabricar también nanoconos de silicio.

b) Nanocoones

A novel process has been developed for the fabrication of periodic silica nanocones with an aspect ratio (RA) of 7, in contrast with the RA 5 that had been previously achieved by author's colleagues. According to simulations results, these RA 7 nanocones allow to reach a transmission on silica surfaces higher than 99% in the spectra from 400 nm to 1 μm of wavelength with an incident angle of 60°, being also higher than 95% in the broad spectra from 1 μm to 3 μm .

Besides, another fabrication process for silica nanocoones has been developed reducing the fabrication time in 40% in comparison with the previous process. Also, it reduces the number of fabrication steps from 14 to 8. A 4 inches silica wafer has been nanostructured with cones of RA 3 and 200 nm of pitch on its both sides. This nanostructuration increases the transmission of the wafer at normal incidence from 93% to 98% at the whole visible spectra, reaching 99% between 400 nm and 500 nm of wavelength.

In addition, these fabrication processes have been adapted to other materials and other equipment, developing new processes for the fabrication of silicon nanocoones.

7.1.2. Sustratos no pulidos | Unpolished substrates

a) Sustratos no pulidos

Se ha desarrollado un proceso de fabricación de nanoestructuras periódicas, capaz de nanoestructurar un área de 8 cm x 8 cm en un sustrato de silicio estándar de fotovoltaica de tamaño 15,6 cm x 15,6 cm y rugosidad RMS de 750 nm, con pilares de 300 nm de diámetro, 220 nm de altura y 375 nm de periodo.

Este sustrato nanoestructurado ha sido integrado en una célula solar siguiendo procesos industriales. La reflectancia de la superficie es inferior al 10% en incidencia normal en el rango de 500 nm a 1.000 nm de longitud de onda. Además, la eficiencia de esta célula solar es del 15,56%, valor muy prometedor si se compara con otras eficiencias publicadas para células solares nanoestructuradas, y teniendo en cuenta que es una primera prueba de concepto a escala de laboratorio.

b) Unpolished substrates

A fabrication process of periodic nanostructures on unpolished substrates has been developed. A nanostructure of posts with diameter 300 nm, height 220 nm and pitch 375 nm has been fabricated in the area of 8 cm x 8 cm of a standard silicon substrate of the photovoltaic industry, which size is 15.6 cm x 15.6 cm and has 750 nm of RMS roughness.

This nanostructured substrate has been integrated in a solar cell following standard processes in the photovoltaic industry. Its surface reflectance at normal incidence is lower than 10% in the spectra from 500 nm to 1000 nm of wavelength. Besides, the solar cell efficiency has been measured giving a value of 15.56%, which is very promising when it is compared with other published values of efficiency of nanostructured solar cells, taking also into consideration that this is a first approach at laboratory scale.

7.2. BIOSENSORES | BIOSENSORS

7.2.1. LSPR

a) Resonancia del Plasmón Superficial Localizado

Se han desarrollado procesos de fabricación de nanoestructuras periódicas de oro sobre vidrio con formas de líneas, pilares y agujeros, con el objetivo de utilizarlas como transductores de biosensores basados en LSPR. Para el caso de una nanoestructura de líneas de 360 nm de anchura, 50 nm de altura y 600 nm de periodo, se ha demostrado una detección específica de proteínas sin marcado en menos de 30 minutos, con un límite de detección de $5,98 \pm 1,34 \cdot 10^{-9}$ moles/litro.

b) Localized Surface Plasmon Resonance

Fabrication processes of gold nanostructures on glass, with shapes of lines, posts and holes, have been developed for their use as LSPR biosensors transducers. In the case of lines with width 360 nm, height 50 nm and pitch 600 nm, specific label free detection of proteins quicker than 30 minutes has been demonstrated, reaching a limit of detection of $5.98 \pm 1,34 \cdot 10^{-9}$ mole/liter.

7.2.2. RNP

a) Nanopilares resonantes

Se ha desarrollado un proceso de fabricación de nanopilares resonantes (RNP) distribuidos en red cuadrada, compuestos por una cavidad central de SiO_2 y unos reflectores encima y debajo de la misma formados por bicapas de SiO_2 y Si_3N_4 . Se ha optimizado este proceso de fabricación para llegar a obtener RNP con una altura de hasta 2,9 μm , y se han fabricado diferentes chips de RNP con 10 y 18 reflectores, periodos de 300 nm, 400 nm y 600 nm, diámetros entre 200 y 400 nm, y alturas de 1,4, 2, 2,3 y 2,9 μm . Se han realizado unas pruebas preliminares con estos chips, como transductores de refractómetros, obteniendo una sensibilidad de 326 nm/RIU (RIU = unidades de índice de refracción), valor alto en comparación con las sensibilidades publicadas recientemente para este tipo de sensores.

b) Resonant nanopillars

A fabrication process of resonant nanopillars (RNP) distributed in a square lattice has been developed. RNP are formed by a central cavity of SiO_2 and several reflectors composed by SiO_2 and Si_3N_4 bilayers on top and bottom of this cavity. This fabrication process has been optimized to reach RNP with heights up to 2.9 μm , and chips with 10 and 18 reflectors have been fabricated with RNP with pitches of 300 nm, 400 nm and 600 nm, diameters between 200 and 400 nm, and heights of 1.4, 2, 2.3 and 2.9 μm . Besides, preliminary tests have been carried out for their use as transducers of refractive index sensors, achieving a sensibility of 326 nm/RIU (RIU = refractive index units), which is a high value when it is compared with sensibilities recently published for this kind of sensors.

7.3. TRABAJO FUTURO | FUTURE WORK

a) Trabajo futuro

Una vez terminado el trabajo presentado en esta tesis doctoral, el objetivo más concreto y más a corto plazo es la fabricación de nuevos chips con nanopilares resonantes con diferentes dimensiones acordes a nuevos requerimientos y diseños de los mismos, para seguir con el desarrollo y la optimización del biosensor a fabricar.

Por otro lado, se va a seguir optimizando y perfeccionando los procesos de fabricación de nanoestructuras ya conocidos, así como desarrollando otros nuevos. En esta línea de nuevos procesos, cabe destacar el trabajo ya comenzado con una máquina para realizar réplicas de nanoestructuras en continuo mediante litografía por nanoimpresión (NIL) en un sistema *roll-to-roll* (R2R). Una vez la máquina esté puesta a punto, será necesario un proceso de aprendizaje para poder manejarla, así como un estudio de los parámetros más importantes y la optimización de los mismos. También será necesaria la fabricación de los moldes que utiliza la máquina para realizar las réplicas, que al estar acoplados a un rodillo tienen que ser flexibles, por lo que se estudiarán y desarrollarán diferentes procesos para la fabricación de los mismos.

Con este perfeccionamiento de las diferentes técnicas de fabricación conocidas y el aprendizaje de otras nuevas, el principal objetivo a futuro es seguir desarrollando procesos de fabricación de nanoestructuras para cubrir las diferentes necesidades y requerimientos que se presenten.

b) Future work

The most specific objective after this thesis is the fabrication of new RNP chips with other dimensions and specifications, according to new designs. This will help to follow the development and optimization of the biosensor to be built.

On the other hand, it is needed to keep optimizing the nanofabrication processes already known, and developing others. In this line, a new system for the continuous replication of nanostructures by means of Nanoimprint Lithography (NIL) in roll-to-roll (R2R) is being developed. A learning process of this system will be needed, as well as the study of its most important parameters and their optimization. Different masters need to be fabricated and they must be flexible since they need to be fixed in a roll, so the development of fabrication processes of nanostructures on flexible substrates will be needed.

Taking into consideration the study of the known fabrication techniques and the learning of the new system, the main objective is to develop new nanostructures fabrication processes to cover new needs and requirements.

ANEXO. DESARROLLO DE UN NUEVO PROCESO DE FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE HfO_2

El desarrollo del proceso de fabricación de nanoestructuras de dióxido de Hafnio (HfO_2) sobre Arseniuro de galio (GaAs) que se presenta a continuación, queda recogido en este anexo debido a que no puede clasificarse en ninguno de los dos grandes bloques de aplicaciones de esta tesis, es decir, anti-reflexión y biosensores. Sin embargo, se trata de un desarrollo realizado para la investigación en microelectrónica y, teniendo en cuenta la gran aportación de la nanofabricación a este sector en los últimos años, es interesante la presentación también de este proceso.

Existen grandes esfuerzos en investigación de nuevos materiales que permitan continuar en la miniaturización de los componentes fabricados. En estos últimos años se están incorporando dieléctricos con un alto valor de constante dieléctrica (k) para sustituir al SiO_2 u otros dieléctricos, como una de las muchas estrategias en la carrera por la miniaturización. En este contexto, desde el ICMM-CSIC se solicita a FideNa la fabricación de nanoestructuras de HfO_2 sobre GaAs. Como puede verse a lo largo de la tesis, estos materiales no son utilizados comúnmente en la fabricación de nanoestructuras en el laboratorio de FideNa, por lo que fue necesario desarrollar un nuevo proceso de fabricación. Especial mención en este desarrollo merece el grabado del HfO_2 mediante RIE, ya que los gases disponibles no son los óptimos para este fin. Concretamente, la nanoestructura solicitada se trata de líneas de HfO_2 sobre sustrato de GaAs, con una anchura de línea de 100 nm, una altura de 10 nm y un periodo de 200 nm.

Se utilizan como sustratos obleas de GaAs de 2 pulgadas (unos 5 cm) de diámetro con una película de HfO_2 de 10 nm de espesor sobre las mismas. El proceso comienza con la deposición de un *stack* de tres capas: ARC XHRiC-16, SiO_x y PR negativa PS4. Primero se deposita el ARC por *spin coating* con una velocidad de giro de 1.500 rpm para obtener un espesor de 210 nm, a continuación una película de SiO_x de 20 nm de espesor por EBE, y finalmente una película de PR de unos 200 nm de espesor de nuevo por *spin coating*.

Se utiliza el LLM para obtener un patrón de líneas con un periodo de 200 nm en la película de PR, colocando el conjunto de espejo y porta-muestras en la posición para que el haz láser incida sobre la muestra con un ángulo de $54,34^\circ$ respecto a su normal (véase Ecuación 1). Se expone la muestra con una dosis de $38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, se hornea a 110°C durante 90 s y se revela sumergiéndola en el revelador CD-26 durante 1 min a TL. De este modo, se consigue un patrón de líneas de PR de 200 nm de periodo y unos 120 nm de anchura (Figura A.3.a). A continuación, se transfiere este patrón de líneas a las siguientes capas de SiO_x y ARC a través de RIEs de CF_4 y O_2 respectivamente. La Tabla 19 recoge los parámetros utilizados en estos procesos RIE. Se produce en esta

transferencia un ligero *undercutting* con el que se consigue ajustar la anchura de las líneas de los 120 nm de PR a los 100 nm requeridos.

En este punto, hay que transferir este patrón de líneas de SiO_x y ARC (Figura A.3.b) a la película de HfO_2 . Tras un estudio del estado del arte [86][87][88], se decide realizar esta transferencia mediante RIE, pero se observa que ninguno de los gases con base flúor disponibles atacan químicamente a este material. Por ello, es necesario utilizar una potencia RF alta para que sea el *sputtering* el que ataque físicamente al material. Después de probar con los gases CF_4 y SF_6 y con varios valores de potencia RF y presión en la cámara, se observa que consigue una correcta transferencia de las líneas al HfO_2 utilizando CF_4 con 100 W y 10 mT (véanse Tabla 19 y Figura A.3.c).

Una vez realizada esta transferencia es necesario afrontar el problema del re-depósito de HfO_2 en las paredes de ARC (Figura A.1). Al no producirse ataque químico, no se forman compuestos volátiles y el material atacado en forma sólida se re-deposita en las paredes de ARC. Previamente a la eliminación de este re-depósito, se procede también a la eliminación del ARC restante, que se realiza en este caso mediante un RIE de O_2 utilizando una potencia RF baja para que el efecto del *sputtering* no perjudique a la nanoestructura (véase Tabla 19). A continuación, es necesario encontrar un ataque húmedo que haga que se desprenda dicho material re-depositado pero que no ataque a las líneas de HfO_2 . Después de una búsqueda bibliográfica sobre posibles soluciones y de probar varios métodos, se consigue una correcta eliminación del re-depósito sumergiendo la muestra en una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) durante 2 minutos y aplicando ultrasonidos (US) a la misma [89] (Figura A.3.e).

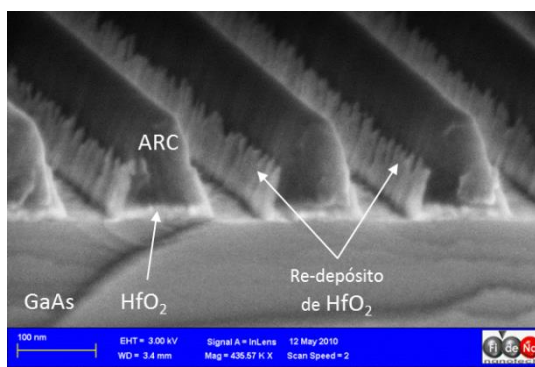


Figura A.1. Imagen SEM que muestra la re-deposición del HfO_2 atacado durante el proceso RIE en las paredes de ARC

material a grabar	máscara	gas	flujo (sccm)	presión (mT)	potencia RF (W)	tiempo
SiO_x	PR	CF_4	20	10	75	2 min
ARC	SiO_x	O_2	20	10	75	110 s
HfO_2	ARC	CF_4	20	10	100	3 min
ARC	-	O_2	20	10	25	4 min

Tabla 19. Parámetros de los procesos RIE utilizados para transferir el patrón al SiO_x , al ARC y al HfO_2 , y para eliminar el ARC restante

Con este proceso, se consiguen fabricar las nanoestructuras de HfO_2 sobre GaAs solicitadas: líneas de 100 nm de anchura, 10 nm de altura y 200 nm de periodo. La Figura A.2 muestra imágenes SEM de la nanoestructura final fabricada, y la Figura A.3

muestra un esquema de todas las etapas del proceso con algunas imágenes SEM intermedias.

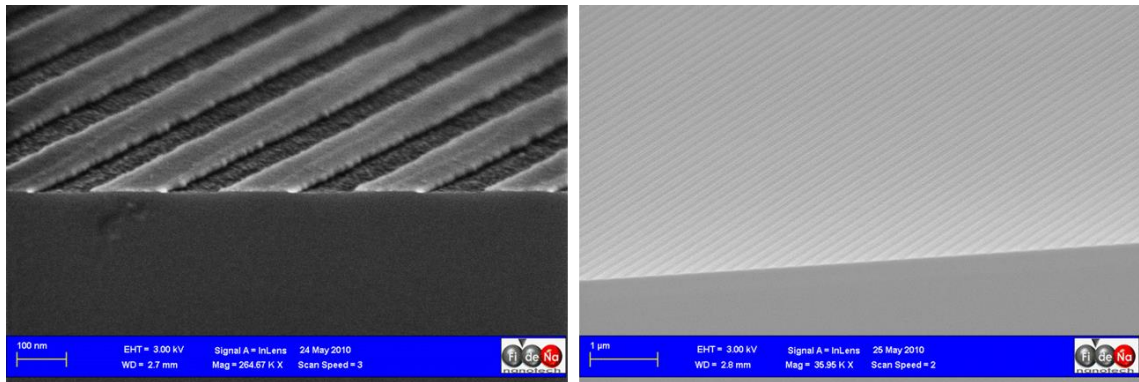


Figura A.2. Imágenes SEM de la nanoestructura de líneas de HfO_2 sobre GaAs

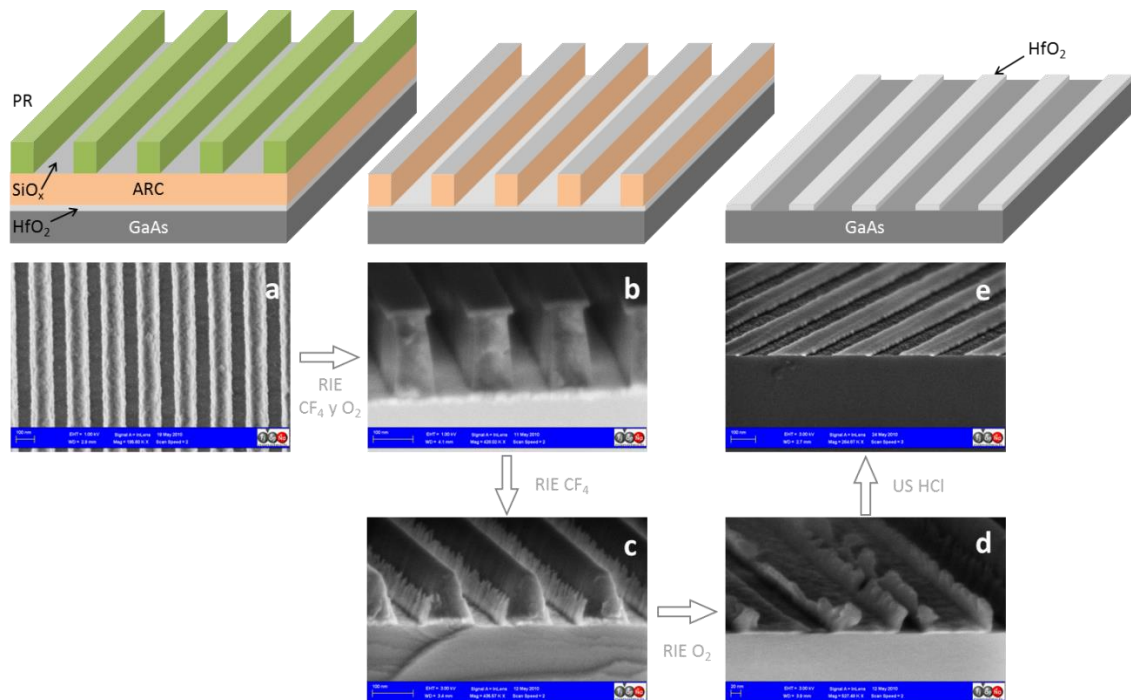


Figura A.3. Esquema e imágenes SEM de las etapas del proceso de fabricación de líneas de HfO_2 sobre GaAs: a) líneas en PR formadas mediante LIL; b) líneas de SiO_x y ARC transferidas mediante RIEs de CF_4 y O_2 ; c) estado de la nanoestructura después de la transferencia al HfO_2 mediante RIE de CF_4 , donde puede verse el ARC restante y el re-depósito de HfO_2 sobre las paredes de éste; d) eliminación del ARC mediante RIE de O_2 ; e) nanoestructura final, después de la eliminación del re-depósito sumergiendo la muestra en HCl y aplicando US

REFERENCIAS

- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics*, vol. 38, no. 8, Abril 1965.
- [2] D. C. Brock y G. E. Moore, "Understanding Moore's Law: Four Decades of Innovation". Chemical Heritage Foundation, 2006.
- [3] *Overclock.net*. "[PC World] Intel: Moore's Law will continue through 7nm chips" [Online].
- [4] M. J. Jackson, "Microfabrication and Nanomanufacturing". CRC Press, 2005.
- [5] M. J. Madou, "Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization", *Second Edition*. CRC Press, 2002.
- [6] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'", presentado en *the Japan Society of Precision Engineering*, Tokyo, 1974.
- [7] K. E. Drexler, "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology". Fourth Estate, 1986.
- [8] H. Gernsheim, "A Concise History of Photography". Courier Corporation, 1986.
- [9] K. K. Berggren y H. I. Smith, "Nanostructure fabrication". Borrador de libro, 2012.
- [10] T. A. Savas, M. E. Walsh, T. B. O'Reilly, M. L. Schattenburg y H. I. Smith, "Interference Lithography", MIT, *National Science Foundation DMR-0210321*, Diciembre 1999.
- [11] T. A. Savas, "Achromatic Interference Lithography", tesis del departamento de física de MIT, Cambridge (Ma), 2002.
- [12] C. Lu y R. H. Lipson, "Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures", *Laser Photonics Rev.*, vol. 4, no. 4, pp. 568–580, Junio 2010.
- [13] A. Labeyrie y J. Flaman, "Spectrographic performance of holographically made diffraction gratings", *Opt. Commun.*, vol. 1, no. 1, pp. 5–8, Abril 1969.
- [14] D. Rudolph y G. Schmahl, "High precision gratings produced with laser light and photoresist layers", *NASA STIRecon Tech. Rep. N*, vol. 77, p. 24466, 1970.
- [15] J. W. Coburn, "Plasma etching and reactive ion etching". American Institute of Physics, 1982.
- [16] G. S. Oehrlein, "Reactive-Ion Etching", *Phys. Today*, vol. 39, no. 10, pp. 26–33, 1986.
- [17] J. Zhao y M. A. Green, "Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 38, no. 8, pp. 1925–1934, Agosto 1991.
- [18] M. Rajteri, M. L. Rastello y E. Monticone, "Antireflection coatings for superconducting photodetectors", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 444, no. 1–2, pp. 461–464, Abril 2000.
- [19] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen y L. C. Chen, "Anti-reflecting and photonic nanostructures", *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 69, no. 1–3, pp. 1–35, Junio 2010.
- [20] H. Li, W. Liu, A. Liu, F. Qiao, Z. Hu y Y. Liu, "Metal grids-based texturization of monocrystalline silicon wafers for solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 6, pp. 942–945, Junio 2010.
- [21] J. Yoo, G. Yu y J. Yi, "Large-area multicrystalline silicon solar cell fabrication using reactive ion etching (RIE)", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 2–6, Enero 2011.
- [22] S. A. Boden y D. M. Bagnall, "Tunable reflection minima of nanostructured antireflective surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 13, p. 133108, Septiembre 2008.
- [23] K. Hadobás, S. Kirsch, A. Carl, M. Acet y E. F. Wassermann, "Reflection properties of nanostructure-arrayed silicon surfaces", *Nanotechnology*, vol. 11, no. 3, p. 161, Septiembre 2000.
- [24] H. J. Choi, "Fabrication of Bio-improved Anti-reflective and Superhydrophobic/philic Surface and Imaging Nanostructured Optical Elements", Tesis de Máster, MIT, Cambridge (Ma), 2011.

- [25] K.-C. Park, H. J. Choi, C.-H. Chang, R. E. Cohen, G. H. McKinley y G. Barbastathis, "Nanotextured Silica Surfaces with Robust Superhydrophobicity and Omnidirectional Broadband Supertransmissivity", *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3789–3799, Mayo 2012.
- [26] X. Zhang, J. Zhang, Z. Ren, X. Li, X. Zhang, D. Zhu, T. Wang, T. Tian y B. Yang, "Morphology and Wettability Control of Silicon Cone Arrays Using Colloidal Lithography", *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7375–7382, Julio 2009.
- [27] Y.-J. Hung, S.-L. Lee y L. A. Coldren, "Deep and tapered silicon photonic crystals for achieving anti-reflection and enhanced absorption", *Opt. Express*, vol. 18, no. 7, pp. 6841–6852, Marzo 2010.
- [28] H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya y H. Kikuta, "Fabrication of Microcone Array for Antireflection Structured Surface Using Metal Dotted Pattern", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 7B, p. L747, Julio 2001.
- [29] J. Kim, A. J. Hong, J.-W. Nah, B. Shin, F. M. Ross y D. K. Sadana, "Three-Dimensional a-Si:H Solar Cells on Glass Nanocone Arrays Patterned by Self-Assembled Sn Nanospheres", *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 265–271, Enero 2012.
- [30] Y. Hirabayashi, S. Kaneko, K. Akiyama, K. Sakurazawa y M. Yasui, "Antireflective Subwavelength Structures on 4H-SiC for UV Photodetectors", *ECS Trans.*, vol. 25, no. 31, pp. 69–73, Febrero 2010.
- [31] X. Chen, Z.-C. Fan, Y. Xu, G.-F. Song y L.-H. Chen, "Fabrication of biomimic GaAs subwavelength grating structures for broadband and angular-independent antireflection", *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 9, pp. 2889–2893, Septiembre 2011.
- [32] M. A. Green, "Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, p. 1, Enero 1993.
- [33] S. Domínguez, O. García, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde y J. Bravo, "Optimization of 1D photonic crystals to minimize the reflectance of silicon solar cells", *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 46–53, Enero 2012.
- [34] S. Wang, X. Z. Yu, y H. T. Fan, "Simple lithographic approach for subwavelength structure antireflection", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, p. 061105, Agosto 2007.
- [35] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik y J. Nijs, "Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 57, no. 2, pp. 179–188, Febrero 1999.
- [36] Y. Liao, J. Liu, B. Wang y F. Yi, "Multiform structures with silicon nanopillars by cesium chloride self-assembly and dry etching", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 24, pp. 10489–10493, Octubre 2011.
- [37] Y. Liu, T. Lai, H. Li, Y. Wang, Z. Mei, H. Liang, Z. Li, F. Zhang, W. Wang, A. Y. Kuznetsov y X. Du, "Nanostructure formation and passivation of large-area black silicon for solar cell applications", *Small Wein. Bergstr. Ger.*, vol. 8, no. 9, pp. 1392–1397, Mayo 2012.
- [38] P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M. C. Schubert y H. Savin, "Effective Passivation of Black Silicon Surfaces by Atomic Layer Deposition", *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 1, pp. 90–94, Enero 2013.
- [39] Y. Liu, A. Das, Z. Lin, I. B. Cooper, A. Rohatgi y C. P. Wong, "Hierarchical robust textured structures for large scale self-cleaning black silicon solar cells", *Nano Energy*, vol. 3, pp. 127–133, Enero 2014.
- [40] M. Miller, G. Doyle, N. Stacey, F. Xu, S. V. Sreenivasan, M. Watts y D. L. LaBrake, "Fabrication of nanometer sized features on non-flat substrates using a nano-imprint lithography process", vol. 5751, pp. 994–1002, 2005.
- [41] N. Y. Lee y Y. S. Kim, "A poly(dimethylsiloxane)-coated flexible mold for nanoimprint lithography", *Nanotechnology*, vol. 18, no. 41, p. 415303, Octubre 2007.
- [42] J.-H. Shin, S.-H. Lee, K.-J. Byeon, K.-S. Han, H. Lee y K. Tsunozaki, "Fabrication of flexible UV nanoimprint mold with fluorinated polymer-coated PET film", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 458, Julio 2011.

- [43] A. Cattoni, J. Chen, D. Decanini, J. Shi y A.-M. Haghiri-Gosnet, "Soft UV Nanoimprint Lithography: A Versatile Tool for Nanostructuration at the 20nm Scale", capítulo del libro *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications*, B. Cui, Ed. InTech, 2011.
- [44] H. Lan, "Soft UV Nanoimprint Lithography and Its Applications", capítulo del libro *Updates in Advanced Lithography*, S. Hosaka, Ed. InTech, 2013.
- [45] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst y G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 121–131, Enero 2001.
- [46] J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species", *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 462–493, Febrero 2008.
- [47] S. Dante, D. Duval, B. Sepúlveda, A. B. González-Guerrero, J. R. Sendra y L. M. Lechuga, "All-optical phase modulation for integrated interferometric biosensors", *Opt. Express*, vol. 20, no. 7, p. 7195, Marzo 2012.
- [48] G. H. Cross, A. A. Reeves, S. Brand, J. F. Popplewell, L. L. Peel, M. J. Swann y N. J. Freeman, "A new quantitative optical biosensor for protein characterisation", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 19, no. 4, pp. 383–390, Diciembre 2003.
- [49] J. Vörös, J. J. Ramsden, G. Csúcs, I. Szendrő, S. M. De Paul, M. Textor y N. D. Spencer, "Optical grating coupler biosensors", *Biomaterials*, vol. 23, no. 17, pp. 3699–3710, Septiembre 2002.
- [50] A. D. Falco, L. O'Faolain y T. F. Krauss, "Chemical sensing in slotted photonic crystal heterostructure cavities", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 6, p. 063503, Febrero 2009.
- [51] H. Zhu, I. M. White, J. D. Suter, P. S. Dale y X. Fan, "Analysis of biomolecule detection with optofluidic ring resonator sensors", *Opt. Express*, vol. 15, no. 15, pp. 9139–9146, Julio 2007.
- [52] E. Petryayeva y U. J. Krull, "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing — A review", *Anal. Chim. Acta*, vol. 706, no. 1, pp. 8–24, Noviembre 2011.
- [53] K. A. Willets y R. P. Van Duyne, "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, 2007.
- [54] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga y L. M. Liz-Marzán, "LSPR-based nanobiosensors", *Nano Today*, vol. 4, no. 3, pp. 244–251, Junio 2009.
- [55] V. Kugel y H.-F. Ji, "Nanopillars for Sensing", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 9, pp. 6469–6477, Septiembre 2014.
- [56] M. Holgado, R. Casquel, C. Molpeceres, J. L. Ocaña, M. F. Lagunas y F. M. Morales, "Optical detection system for labelling-free high-sensitivity bioassays", patente WO2010026269 A1, 11-Marzo-2010.
- [57] F. J. Sanza, M. Holgado, F. J. Ortega, R. Casquel, D. López-Romero, M. J. Bañuls, M. F. Laguna, C. A. Barrios, R. Puchades y A. Maquieira, "Bio-Photonic Sensing Cells over transparent substrates for anti-gestrinone antibodies biosensing", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 12, pp. 4842–4847, Agosto 2011.
- [58] M. F. Laguna, F. J. Sanza, J. Soria, M. Jara, Á. Lavín, R. Casquel, A. López, T. Suarez y M. Holgado, "Label-free biosensing by means of BICELLS for dry eye", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 203, pp. 209–212, Noviembre 2014.
- [59] MicroChemicals, "Basics of Microstructuring," www.microchemicals.com.
- [60] M. Born y E. Wolf, "Principles of Optics". Cambridge University Press, 1999.
- [61] J. Singh y D. E. Wolfe, "Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)", *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–26, Enero 2005.
- [62] J.-H. Park y T. S. Sudarshan, "Chemical Vapor Deposition". ASM International, 2001.

- [63] Q. Xie, M. H. Hong, H. L. Tan, G. X. Chen, L. P. Shi y T. C. Chong, "Fabrication of nanostructures with laser interference lithography", *J. Alloys Compd.*, vol. 449, no. 1–2, pp. 261–264, 2006.
- [64] W. Kern, "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 6, pp. 1887–1892, Junio 1990.
- [65] I. Cornago, S. Dominguez, J. Estella y J. Bravo, "Lithographic process for obtaining inverted square nanopylamids", presentado en *Nanolitho*, Oviedo, 2010.
- [66] P. W. Hawkes y J. C. H. Spence, "Science of Microscopy". Springer, 2007.
- [67] C. A. Eugen, "Spectrophotometry. Principle and applications", Technical University of Timisoara, Romania, IPA Cross-Border Cooperation Programme 42449/29.05.2013, 2013.
- [68] T. A. Savas, M. L. Schattenburg, J. M. Carter y H. I. Smith, "Large-area achromatic interferometric lithography for 100 nm period gratings and grids", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 6, pp. 4167–4170, Noviembre 1996.
- [69] I. Cornago, S. Dominguez, J. Estella, J. Irigoyen y J. Bravo, "Large area periodic nanostructures: influence of several process parameters", presentado en *NanoSpain*, Bilbao, 2011.
- [70] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen y D. J. Vitkavage, "Microscopic uniformity in plasma etching", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, no. 5, pp. 2133–2147, Septiembre 1992.
- [71] J. Kiihamäki, "Deceleration of silicon etch rate at high aspect ratios", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, no. 4, pp. 1385–1389, Julio 2000.
- [72] H. J. Choi, I. Cornago, J.-G. Kim, T. Savas y G. Barbastathis, "Fabrication of ultra-high aspect ratio silica nanocone arrays by multiple shrinking mask etching", presentado en *International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*, Banff, 2012.
- [73] I. Cornago, H. J. Choi, J.-G. Kim y G. Barbastathis, "Simple and Low-Cost Fabrication Process of High Aspect Ratio Periodic Nanocone Structures", presentado en *Micro and Nano Engineering*, Toulouse, 2012.
- [74] S. Dominguez, H. J. Choi, J.-G. Kim, I. Cornago, G. Barbastathis, "Simple fabrication of ultra-high aspect ratio nanostructures with ultra-low reflectivity over broad wavelength ranges", presentado en *Micro and Nano Engineering*, Londres, 2013.
- [75] S. Domínguez, I. Cornago, O. García, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde y J. Bravo, "Design, optimization and fabrication of 2D photonic crystals for solar cells", *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 11, no. 1, pp. 29–36, Febrero 2013.
- [76] S. Domínguez, "Design and fabrication of nanostructures for enhanced light absorption in silicon", tesis de la Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2015.
- [77] I. Cornago, S. Dominguez y J. Bravo, "Novel fabrication process for nanopatterning rough surfaces", presentado en *Micro and Nano Engineering*, Londres, 2013.
- [78] I. Cornago, S. Dominguez, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde, R. Rodríguez y J. Bravo, "Fabrication and characterization of a nanostructured photovoltaic cell", presentado en *Micro and Nano Engineering*, Lausanne, 2014.
- [79] E. Teiletxea, L. Olangua, A. C. Asensio, G. Arzamendi, I. Cornago, R. J. Ortega, L. M. Gandia y J. F. Moran, "Superoxide dismutase conjugates to Au-nanoparticle and nanopattern surfaces: characterization and detection of enzymatic activity", presentado en *BioSpain*, Pamplona, 2010.
- [80] F. Fernández, E. Teiletxea, O. García, A. C. Asensio y I. Cornago, "Nanostructured surfaces for biosensor applications", presentado en *V jornadas anuales CIBER-BBN*, Zaragoza, 2011.
- [81] F. Fernández, O. García-López, E. Teiletxea, A. C. Asensio, I. Pérez, J. Bravo y I. Cornago, "Optical biosensor based on gold nanopatterns", presentado en *BioSpain, 6th international meeting on biotechnology*, Bilbao, 2012.
- [82] F. Fernández, O. García-López, E. Teiletxea, A. C. Asensio, I. Cornago, I. Pérez y J. Bravo, "Plasmonic biosensor based on gold nanopatterned surfaces", presentado en *Europtrode XI - Conference on optical chemical sensors and biosensors*, Barcelona, 2012.

- [83] M. Holgado, R. Casquel, C. Molpeceres, J. L. Ocaña, M. F. Lagunas y M. Morales, "Optical detection system for labelling-free high-sensitivity bioassays", patente WO2010026269 A1, 11-Marzo-2010.
- [84] Á. Lavín, R. Casquel, F. J. Sanza, M. F. Laguna y M. Holgado, "Efficient design and optimization of bio-photonic sensing cells (BICELLS) for label free biosensing", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 176, pp. 753–760, Enero 2013.
- [85] A. L. Hernández, R. Casquel, M. Holgado, I. Cornago, F. J. Sanza, B. Santamaría, M. Maigler, F. Fernández, A. Lavín y M. F. Laguna, "Arrays of resonant nanopillars for biochemical sensing", *Opt. Lett.*, vol. 40, no. 10, p. 2370, Mayo 2015.
- [86] T. Maeda, H. Ito, R. Mitsunashi, A. Horiuchi, T. Kawahara, A. Muto, T. Sasaki, K. Torii y H. Kitajima, "Selective Dry Etching of HfO_2 in CF_4 and Cl_2/HBr -Based Chemistries", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 4S, p. 1864, Abril 2004.
- [87] J. C. Park, S. Hwang, J.-M. Kim, J. K. Kim, J. H. Seo, D.-K. Choi, H. S. Lee y H. Cho, "Low damage and anisotropic dry etching of high-k Dielectric HfO_2 Films in Inductively Coupled Plasmas", *Electron. Mater. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 107–112, Septiembre 2010.
- [88] M. Benedicto, J. Anguita, R. Alvaro, B. Galiana, J. M. Molina-Aldereguia y P. Tejedor, "Nanostructuring of ultra-thin HfO_2 layers for high-k/III-V device application", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 10, pp. 8848–8852, Octubre 2011.
- [89] X. Wang, Y. Liu, X. Xu, S. Fu y Z. Cui, "Reactive ion beam etching of HfO_2 film and removal of sidewall redeposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 24, no. 4, pp. 1067–1072, Julio 2006.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación del número de transistores por chip con los que han contado algunos de los microprocesadores que han salido al mercado a lo largo de los años [3]. Se observa una tendencia lineal (teniendo en cuenta la escala logarítmica del eje y) que cumple la ley de Moore, doblándose aproximadamente el número de transistores cada dos años	3
Figura 1.2. Diagrama de flujo de trabajo estándar en micro y nanofabricación	5
Figura 1.3. “Punto de vista desde la ventana de Gras”, primera fotografía conocida de la historia, realizada por litografía [8]	5
Figura 1.4. Cardenal d’Amboise, primer grabado por fotolitografía de la historia [8]	8
Figura 1.5. Esquema que representa la variación de índice de refracción que se encuentra la luz al llegar a una superficie plana (a) en comparación con una superficie nanoestructurada con conos (b)	9
Figura 1.6. Micropirámides utilizadas en superficies de células solares de Si [35]	10
Figura 1.7. Esquema que muestra la estructura de esta tesis doctoral, distribuida en 7 capítulos	14
Figura 3.1. Diferentes sustratos utilizados como partida en la fabricación de nanoestructuras: a) obleas de Si de <i>Si-Mat</i> con varios diámetros; b) sustratos de silicio no pulido suministrados por CENER; c) cubre-objetos de vidrio para microscopía de <i>Agar Scientific</i> ; d) obleas de sílice fundida de <i>Mark Optics Inc.</i>	24
Figura 3.2. Gráfica del programa RGUI de reflectancia frente a espesor de ARC. En este caso, el espesor óptimo de ARC es 194 nm, que proporciona una reflectancia del 0,027%	26
Figura 3.3. Fotografía del <i>spin coater</i> utilizado en este trabajo	27
Figura 3.4. Esquema de un EBE [61]	28
Figura 3.5. Fotografía del EBE utilizado en este trabajo	28
Figura 3.6. Fotografía de un equipo de CVD similar al utilizado en este trabajo	29
Figura 3.7. Sistema de interferometría <i>Lloyd’s mirror</i> [10]	31
Figura 3.8. Fotografía de uno de los <i>Lloyd’s mirrors</i> utilizados en este trabajo	31
Figura 3.9. Esquema de la formación de la onda estacionaria de interferencia [63]	32
Figura 3.10. Esquema del sistema de LIL Mach-Zehnder utilizado	33
Figura 3.11. Esquema de una cámara de vacío donde se realizan los procesos RIE [9]	34
Figura 3.12. Fotografía del equipo RIE utilizado en la mayor parte de este trabajo	36
Figura 3.13. Esquema básico de un proceso de <i>lift-off</i>	36
Figura 3.14. a) esquema del interior de la columna de un SEM; b) señales que aparecen en la muestra al incidir un haz de electrones sobre ella	38
Figura 3.15. Fotografías del SEM utilizado en el NSL del MIT (izquierda) y el FE-SEM utilizado en el laboratorio de FideNa/Cemitec (derecha)	40
Figura 3.16. Fotografía de un AFM como el utilizado en este trabajo	40
Figura 3.17. Elipsómetro similar al del NSL del MIT	41
Figura 3.18. Fotografía del perfilómetro utilizado en este trabajo	41
Figura 3.19. Gráfico proporcionado por el perfilómetro para la medida de un espesor de película de SiO _x depositada por EBE. El equipo da una medida en este caso de 3,1 μm	42
Figura 3.20. Fotografías de dos de los espectrofotómetros utilizados en este trabajo: a) <i>Shimadzu UV-1800</i> ; b) <i>Jasco V-670</i>	43
Figura 4.1. Esquema del <i>stack</i> con la tri-capa necesaria en todos los procesos	47
Figura 4.2. Gráfica de espesor de película frente a velocidad de giro proporcionada por fabricante	48
Figura 4.3. Gráfica de espesor de ARC XHRiC-16 frente a velocidad de giro en el <i>spin coater</i>	49

Figura 4.4. Ondulación que aparece en la película de una PR negativa que ha recibido una dosis de exposición superior a la máxima. El aspecto es similar al de una PR positiva que ha recibido una dosis inferior a la mínima.....	51
Figura 4.5. Curvas de dosis para: a) líneas de 250 nm de periodo en PR positiva PFI-88; b) agujeros de 600 nm de periodo en PR negativa PS4	51
Figura 4.6. Esquema del filtro espacial en los sistemas LIL.....	52
Figura 4.7. Esquema de lo que sucede si se aumenta el diámetro del haz láser a la entrada del filtro espacial	52
Figura 4.8. Gráfica que muestra distribuciones de potencia del <i>spot</i> cuando éste se encuentra a cuatro distancias diferentes del filtro espacial: 100, 140, 177 y 320 cm	53
Figura 4.9. Gráfica que muestra distribuciones de potencia del <i>spot</i> cuando se utiliza un pinhole de 10 μm de diámetro y uno de 5 μm	54
Figura 4.10. Esquema representativo de la limitación del espejo para el área donde conseguir interferencia según el periodo: a) periodo 200 nm, $\theta=54,3^\circ$; b) periodo 600 nm, $\theta=15,7^\circ$	55
Figura 4.11. Obleas de 10 cm de diámetro nanoestructuradas en toda su superficie con agujeros en periodos de 310 nm (superior) y 430 nm (inferior)	56
Figura 4.12. Influencia del tiempo de PEB en el diámetro final de agujeros de iN027 para dosis de exposición constante	57
Figura 4.13. Influencia de la temperatura de PEB en la formación de un patrón de agujeros de iN027 de 375 nm de periodo. Los tres patrones recibieron un SB de 90°C y 90 s, una dosis de exposición de $2 \times 50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, fueron revelados con CD26 durante 60 s, y recibieron un PEB de 90 s con una temperatura de 110°C (a), 120°C (b) y 130°C (c)	58
Figura 4.14. Patrones de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo revelados durante 1 minuto con 2,4% de TMAH a 20°C después de recibir una dosis de exposición de $2 \times 62 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (a), $2 \times 72 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (b) y $2 \times 87 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (c).....	59
Figura 4.15. Patrones de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo que han recibido una dosis de exposición de $2 \times 72 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y han sido revelados durante 1 minuto con 2,4% de TMAH a 18°C (a), 25°C (b) y 30°C (c)	60
Figura 4.16. Patrones de pilares de PFI-88 de 200 nm de periodo que han recibido una dosis de exposición de $2 \times 110 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y han sido revelados durante 1 minuto a TA con una concentración de TMAH de 1,8% (a), 2,1% (b) y 2,4% (c).....	60
Figura 4.17. Gráfica que refleja la influencia de la potencia RF en la velocidad de grabado de SiO_2 , para tres procesos RIE diferentes	62
Figura 4.18. Gráfica que refleja la modificación de dimensiones de un patrón de líneas (puntos rojos) y otro de agujeros (puntos azules) de PS4 frente al tiempo de duración de un proceso RIE de O_2	63
Figura 4.19. Posibles perfiles del patrón inicial de sacrificio: a) perfil válido si la deposición de material es totalmente direccional; b) perfil válido conseguido con determinadas PR; c) perfil válido conseguido utilizando dos materiales diferentes en el patrón inicial; d) patrón no válido porque se deposita material en todas las superficies del mismo	64
Figura 4.20. Micrografías de un proceso de <i>lift-off</i> realizado para este trabajo donde puede verse la inclinación de las paredes en el material depositado	65
Figura 4.21. Micrografías de un proceso de <i>lift-off</i> donde los agujeros de ARC y SiO_x se han cerrado durante la deposición por EBE	65
Figura 5.1. Esquema del proceso de fabricación de nanoconos utilizado como punto de partida en este trabajo (las barras de escala representan 200 nm) [25]. Primero se prepara el <i>stack</i> (A), a continuación se crea un patrón de pilares mediante LIL (B), que se transfiere al ARC (C), al HSQ (D) y al silicio (E), para finalmente formar los conos en el sustrato de sílice (F)	70

Figura 5.2. Esquema de la evolución de la formación de los conos durante el proceso RIE. Se observa cómo el tamaño de la máscara (Si en este caso) va disminuyendo gradualmente conforme se forman los conos en el sustrato (sílice en este proceso).....	71
Figura 5.3. Gráfica proporcionada por el programa RGUI de reflectancia frente a espesor de ARC, para el <i>stack</i> necesario en este proceso.....	72
Figura 5.4. Esquema de las tres primeras etapas descritas del proceso de fabricación: a) preparación del <i>stack</i> ; b) LIL mediante MZ; y c) transferencia del patrón hasta el ARC mediante 3 procesos RIE (O_2 , CF_4 y O_2/He).....	73
Figura 5.5. Micrografías que reflejan el proceso utilizado para la formación del patrón de pilares de HSQ: a) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; b) deposición de HSQ sobre el anterior patrón; c) grabado del HSQ hasta el ARC; d) patrón de pilares de HSQ sobre Si.....	74
Figura 5.6. Gráfica que relaciona la altura conseguida en los conos en función de la potencia RF utilizada en el proceso RIE de CHF_3 , con imágenes SEM de algunas de las pruebas realizadas	76
Figura 5.7. Imágenes SEM de la muestra después del grabado final que presentan una nanoestructura periódica de conos de sílice con RA 7 (altura 1,4 μm y diámetro de base 200 nm).....	77
Figura 5.8. Esquema del proceso de fabricación completo de conos de sílice de RA 7 junto con imágenes SEM ilustrativas de cada paso del proceso.....	78
Figura 5.9. Gráfica que relaciona la altura conseguida en los conos, utilizando ARC como máscara, en función de la potencia RF del proceso RIE de CHF_3 . Se muestran también imágenes SEM de algunas de las pruebas realizadas.....	80
Figura 5.10. Esquema del proceso de fabricación completo de conos de sílice de RA 3 junto con imágenes SEM ilustrativas de cada paso del proceso: a) patrón de pilares en PR; b) patrón de pilares en ARC y SiO_x ; c) nanoconos de sílice	81
Figura 5.11. Imágenes SEM con diferentes magnificaciones de la nanoestructura final con forma de conos de RA 3	82
Figura 5.12. Esquema que muestra la reducción en número de etapas del proceso de fabricación de conos de RA 3 (abajo) respecto al de conos de RA 7 presentado en la sección 5.2.2 (arriba)	82
Figura 5.13. Fotografía que muestra el efecto anti-reflexión frente a la luz de un fluorescente de una oblea de sílice de 10 cm de diámetro nanoestructurada con conos de RA 3 por ambas caras (derecha) en comparación con una oblea sin nanoestructurar (izquierda)	83
Figura 5.14. Comparación de transmitancia a incidencia normal entre una oblea de sílice sin nanoestructurar (negro), una oblea nanoestructurada con conos de RA 3 por una cara (rojo) y una oblea nanoestructurada por ambas caras (azul)	84
Figura 5.15. Esquema del proceso de fabricación completo de conos de Si junto con imágenes SEM ilustrativas de algunos de los pasos del proceso: a) patrón de agujeros de PR; b) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; c) patrón de discos de Cr; d) nanoconos de Si	87
Figura 5.16. Imagen SEM de la nanoestructura de conos de Si con RA 5 fabricada mediante este proceso	87
Figura 5.17. Esquema del proceso de fabricación utilizado para la fabricación de la nanoestructura de pilares circulares en sustratos de Si pulido: a) patrón de agujeros de PR; b) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; c) patrón de discos de Cr; d) pilares de Si	98
Figura 5.18. Imágenes de la superficie de un SSNP tomadas por SEM (a) y AFM (b).....	109
Figura 5.19. Gráfica que refleja la disminución de la media de MPTVD en función del número de capas de ARC depositadas.....	109
Figura 5.20. Imagen SEM de unos agujeros unidos en la capa de planarización por recibir un grabado horizontal excesivo	111
Figura 5.21. Imagen SEM de la muestra después del grabado final donde puede verse la nanoestructura de pilares sobre un SSNP con una altura de 140 nm, un diámetro de 170 nm y un periodo de 375 nm.....	112

Figura 5.22. Esquema que muestra las diferentes etapas del proceso de fabricación presentado, con imágenes SEM de algunos de los pasos del proceso	113
Figura 5.23. Imagen SEM del patrón de agujeros de Cr del proceso presentado en el apartado anterior	114
Figura 5.24. Fotografía de un SSNP de 15,6 cm x 15,6 cm nanoestructurado con pilares de 300 nm de diámetro, 220 nm de altura y 375 nm de periodo, junto con una micrografía de su superficie	117
Figura 6.1. a) Nanoestructura de líneas de SiO_x , Cr y Au con un periodo de 1 μm ; b) imagen SEM de una nanoestructura de líneas de SiO_x con periodo de 600 nm recubierta por una película continua de Cr y Au. En ambos casos, el espesor de SiO_x es 40 nm, el de Cr 5 nm y el de Au 20 nm	133
Figura 6.2. Esquema representativo de las etapas del proceso de fabricación de líneas de oro sobre vidrio con imágenes SEM de cada paso	134
Figura 6.3. Esquema representativo de las etapas del proceso de fabricación de agujeros rectangulares de oro sobre vidrio	136
Figura 6.4. Imágenes de SEM en planta (a) y perfil (b) de la nanoestructura fabricada con agujeros rectangulares de oro sobre vidrio	136
Figura 6.5. Esquema representativo de las etapas del proceso de fabricación de pilares de oro sobre vidrio con imágenes SEM de cada paso	138
Figura 6.6. Esquema de un RNP [85]	158
Figura 6.7. Gráficas de reflectancia frente a espesor de ARC proporcionadas por el programa RGUI, para los casos de un <i>stack</i> con ARC, SiO_x y PR sobre una multi-capa de 18 reflectores y periodos de 300 nm (a), 400 nm (b) y 600 nm (c). Queda marcado el punto de la curva correspondiente a un espesor de ARC de 200 nm, que proporciona una reflectancia inferior al 1% en todos los casos .	159
Figura 6.8. Patrones de agujeros en PR para los diferentes periodos a fabricar: a) 300 nm; b) 400 nm; c) 600 nm	160
Figura 6.9. Imágenes SEM que representan los tres efectos indeseados en la formación de pilares: a) estrechamiento central; b) inclinación de paredes; c) rugosidad lateral	161
Figura 6.10. Gráfica que muestra la puntuación obtenida en los tres factores evaluados (estrechamiento central, inclinación de las paredes y rugosidad lateral) de 6 de los procesos RIE utilizados para optimizar la formación de los pilares. Se observa que el proceso F consigue los mejores resultados	162
Figura 6.11. Fotografías y micrografías de dos de los chips fabricados: a y b) chip de Si con pilares de SiO_x de 2,9 μm de altura y 600 nm de periodo; c y d) chip de vidrio con pilares de SiO_x de 1,2 μm de altura y 400 nm de periodo	163
Figura 6.12. Fotografía de uno de los chips fabricados con RNP	164
Figura 6.13. Tabla que reúne las características de los 6 chips fabricados con RNP utilizando 2 <i>stacks</i> con 10 y 18 reflectores y los 3 periodos de 600 nm, 400 nm y 300 nm, con imágenes SEM representativas de cada uno de ellos (h y \varnothing se refieren a la altura y el diámetro de los pilares respectivamente). *Estas dos micrografías muestran los RNP en el paso previo a la eliminación de la máscara de Cr	165
Figura 6.14. Esquema de las etapas del proceso de fabricación de RNP: a) patrón de agujeros de PR; b) patrón de agujeros de ARC y SiO_x ; c) patrón de pilares de Cr; d) nanopilares resonantes	166
Figura A.1. Imagen SEM que muestra la re-deposición del HfO_2 atacado durante el proceso RIE en las paredes de ARC	182
Figura A.2. Imágenes SEM de la nanoestructura de líneas de HfO_2 sobre GaAs	183
Figura A.3. Esquema e imágenes SEM de las etapas del proceso de fabricación de líneas de HfO_2 sobre GaAs: a) líneas en PR formadas mediante LIL; b) líneas de SiO_x y ARC transferidas mediante RIEs de	

CF₄ y O₂; c) estado de la nanoestructura después de la transferencia al HfO₂ mediante RIE de CF₄, donde puede verse el ARC restante y el re-depósito de HfO₂ sobre las paredes de éste; d) eliminación del ARC mediante RIE de O₂; e) nanoestructura final, después de la eliminación del re-depósito sumergiendo la muestra en HCl y aplicando US..... 183

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de <i>spin coating</i> y curado para los ARC y las PR utilizadas en este trabajo.....	49
Tabla 2. Parámetros de PEB para las tres PR negativas químicamente amplificadas utilizadas en este trabajo	58
Tabla 3. Parámetros del proceso de revelado para las cuatro PR utilizadas en este trabajo. En el caso de la PFI-88, en periodos altos cuando no es imprescindible el mejor contraste, se revela también a 20°C y con un 2,4%	60
Tabla 4. Procesos RIE para aumentar el diámetro de los agujeros de PR y transferirlos al SiO _x y al ARC en el proceso de nanoconos de sílice de RA 7.....	73
Tabla 5. Procesos RIE para la formación de un patrón de pilares de HSQ en el proceso de nanoconos de sílice de RA 7.....	74
Tabla 6. Procesos RIE para la transferencia del patrón de pilares de HSQ al Si y la formación de nanoconos de sílice de RA 7	76
Tabla 7. Procesos RIE para la transferencia del patrón de pilares de PR al SiO _x y al ARC, y para la formación de los conos de sílice de RA 3	81
Tabla 8. Procesos RIE para el aumento de diámetro de los agujeros del patrón de PR, para la transferencia de dicho patrón al SiO _x y al ARC, y para la formación de conos de Si de RA 5.....	86
Tabla 9. Procesos RIE para el aumento de diámetro de los agujeros del patrón de PR, para la transferencia de dicho patrón al SiO _x y al ARC, y para la formación de los pilares en el Si.....	98
Tabla 10. Procesos RIE para transferir el patrón de pilares de PR al SiO _x y al ARC en el proceso de fabricación en SSNP con doble <i>lift-off</i>	110
Tabla 11. Procesos RIE para la transferencia del patrón de agujeros de Cr al SiO _x y a la capa de planarización, y del patrón de discos de Cr al SSNP para la formación de pilares en el proceso con doble <i>lift-off</i>	112
Tabla 12. Procesos RIE para aumentar el diámetro de los agujeros de PR, y para transferirlos al SiO _x y ARC en el proceso de fabricación en SSNP con ataque húmedo y <i>lift-off</i>	116
Tabla 13. Procesos RIE para la transferencia del patrón de agujeros de Cr al SiO _x y a la capa de planarización, y del patrón de discos de Cr al SSNP para la formación de pilares en el proceso con ataque húmedo y <i>lift-off</i>	117
Tabla 14. Procesos RIE para disminuir la anchura de las líneas de PR y transferirlas al SiO _x y al ARC en el proceso de fabricación de líneas de oro.....	132
Tabla 15. Procesos RIE para disminuir la anchura de las líneas de PR y transferirlas al SiO _x y al ARC en el proceso de fabricación de dobles líneas de oro	135
Tabla 16. Procesos RIE para disminuir la anchura de las segundas líneas de PR y transferirlas al SiO _x y al ARC en el proceso de fabricación de dobles líneas de oro. El RIE de transferencia al ARC se ha dividido en dos disminuyendo la potencia en el segundo.....	136
Tabla 17. Procesos RIE para aumentar el diámetro de los agujeros de PR y transferirlos al SiO _x y al ARC en el proceso de fabricación de pilares de oro	137
Tabla 18. Procesos RIE para transferir el patrón de agujeros de PR al SiO _x y al ARC en el proceso de fabricación de RNP	160
Tabla 19. Parámetros de los procesos RIE utilizados para transferir el patrón al SiO _x , al ARC y al HfO ₂ , y para eliminar el ARC restante.....	182

LISTA DE ABREVIATURAS

- Å** – Ångström, unidad de medida correspondiente a la décima parte de un nanómetro
- AFM** – microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*)
- ARC** – película anti-reflectante (*Anti-Reflective Coating*)
- CF₄** – tetrafluoruro de carbono
- CHF₃** – trifluorometano
- CTB-UPM** – Centro de Tecnología Biomédica de la Universidad Politécnica de Madrid
- CVD** – deposición química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*)
- EBE** – evaporador por haz de electrones (*E-Beam Evaporator*)
- FE-SEM** – microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope*)
- FP7** – 7º programa marco (*Frame Program 7th*)
- GaAs** – Arseniuro de galio
- H₂O₂** – peróxido de hidrógeno (o agua oxigenada)
- H₂SO₄** – ácido sulfúrico
- HBr** – bromuro de hidrógeno
- HCl** – ácido clorhídrico
- HfO₂** – dióxido de Hafnio
- HSQ** – *Hydrogen Silsesquioxane*
- IR** – infrarrojo
- keV** – kiloelectron-voltio
- KOH** – hidróxido de potasio
- kV** – kilovoltio
- LIL** – Litografía por Interferencia Láser
- LLM** – sistema de LIL en configuración de espejo de Lloyd (*Lloyd's Mirror*)
- LSPR** – resonancia del plasmón superficial localizado (*Localized Surface Plasmon Resonance*)
- MHz** – MegaHercio
- min** – minutos
- MIT** – Instituto Tecnológico de Massachusetts (*Massachusetts Institute of Technology*)
- MPTVD** – máxima distancia de pico a valle (*Maximum Peak-To-Valley Distance*)
- mT** – mTorr
- mTorr** – miliTorricelli (unidad de presión de la cámara RIE)
- MZ** – Mach-Zehnder, sistema de LIL
- NH₃** – amoníaco
- NSL** – laboratorio de nanoestructuras de MIT (*NanoStructures Laboratory*)
- P** – periodo
- PCB** – bifenilos policlorados (*PolyChlorinated Biphenyls*)

PEB – horneado posterior a la exposición (*Post-Exposure Bake*)

PR – foto-resina (*PhotoResist*)

RA – Relación de Aspecto

RCA – *Radio Corporation of America*

RF – Radio-Frecuencia

RGUI – programa de *matlab* para calcular el espesor óptimo de ARC en un determinado *stack*

RIE – grabado por iones reactivos (*Reactive Ion Etching*)

RIU – unidades de índice de refracción (*Refractive Index Units*)

RMS – media cuadrática (*Root Mean Square*)

RNP – nanopilares resonantes (*Resonant NanoPillars*)

rpm – revoluciones por minuto

s – segundo

SB – *SoftBake*, horneado posterior a la deposición mediante *spin coater*

SC1 – limpieza estándar 1 (*Standard Cleaning 1*)

sccm – centímetros cúbicos estándar por minuto (*standard cubic centimeter per minute*)

SEM – microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*)

SF₆ – hexafluoruro de azufre

SiF₄ – tetrafluoruro de silicio

SiH₄ – tetrahidruro de silicio

Si₃N₄ – nitruro de silicio

SiO₂ – dióxido de silicio

SiO_x – mezcla de óxido de silicio y dióxido de silicio

SPR – resonancia de plasmón superficial (*Surface Plasmon Resonance*)

SSNP – Sustrato de Silicio No Pulido

TE – modo de polarización Transversal Eléctrico

TL – Temperatura del Laboratorio (controlada a 20°C)

TMAH – hidróxido de tetrametil amonio (*TetraMethyl Ammonium Hydroxide*)

US – ultrasonidos

UV – ultravioleta